



Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

*“Modelado de un reactor electroquímico de flujo
cruzado con electrodo poroso para la
recuperación catódica de metales”*

Tesis que presenta
Oscar Germán Olvera Olmedo
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Asesora: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

México, D.F., Abril de 2011.



Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ingeniería Química

“Modelado de un reactor electroquímico de flujo cruzado con electrodo poroso para la recuperación catódica de metales”

M. en C. Oscar Germán Olvera Olmedo

Asesora: Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Abril de 2011

Jurado

Presidente: Dr. Héctor Felipe López Isunza
Secretario: Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine
Vocal: Dr. José Luis Nava Montes de Oca
Vocal: Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez
Vocal: Dr. Israel Rodríguez Torres

Agradecimientos

A mi asesora y amiga, la doctora Gretchen, por todo el apoyo y sobre todo la confianza brindada durante estos años.

Al Dr. Felipe Isunza, al Dr. Pastor Rivero, al Dr. José Luis Nava y al Dr. Israel Nava por el tiempo dedicado a la revisión y discusión de este trabajo, además de sus valiosos comentarios, sugerencias y correcciones.

Al Dr. Joaquín Aspiroz y al Dr. Miguel Cadena por su ayuda en el análisis de los tomogramas, así como al Instituto Nacional de Enfermedades Respiratorias (INER) y al Centro de Investigación en Instrumentación e Imagenología Médica (Ci3m) por las facilidades otorgadas para el uso del tomógrafo digital.

A Fernando Rivera, Ricardo Huizache, Juan Carlos Fortanel, Alejandro Alonso, Alejandro Silva, Lizeth Alvarado y Alejandro Recendiz por toda el apoyo brindado, dentro y fuera del laboratorio. Al Dr. Ignacio González quien gracias a su admiración y pasión por la química y por la ciencia logró que me enrolara en este proyecto.

A todos mis amigos, en especial a Edgar de Diego, Noé Díaz de León, Berenice Lona y Steph Rivera.

A mis padres Rebeca y Germán, mis hermanos Alejandro y Maricruz (*Cuchechita*), y a mi abuelo, Jesús Olmedo, quienes siempre han estado siempre a mi lado, impulsándome a seguir adelante y ayudándome a corregir el rumbo cuando así lo he requerido.

A mi amiga y compañera Marilú, por su amor, su paciencia y su tolerancia siempre incondicionales, y por su continua motivación y sus palabras de aliento.

A CONACyT por la beca otorgada al número de becario 188510.

Contenido

Nomenclatura	v
Resumen	viii
Abstract	ix
1. Introducción.	1
2. Revisión bibliográfica	4
2.1. Generalidades	4
2.1.1. Reactores electroquímicos	6
2.1.2. Reactores electroquímicos	10
2.2. Modelado de reactores electroquímicos	11
2.3. Electrodeposición de cobre	20
2.4. Electrodeposición de cadmio	22
2.5. Depósito electrolítico en soluciones con varios iones metálicos	24
2.6. Conclusiones de la revisión bibliográfica	25
2.7. Objetivos	27
2.8.1. Objetivo general	27
2.8.2. Objetivos particulares	27
3. Modelo del reactor	28
4. Metodología experimental	34
4.1. Estudios de microelectrólisis.	34
4.1.1. Cronoamperimetría	34
4.2. Estudios en la celda de electrólisis	35
4.2.1. Determinación de los coeficientes de dispersión	36
4.2.2. Determinación de los coeficientes de transferencia de masa	37
4.2.3. Pruebas de electrólisis	38
4.3. Tomografía digital	39

4.4. Absorción atómica	40
5. Resultados y discusión	41
5.1. Obtención de parámetros cinéticos	41
5.2. Obtención de parámetros de transporte en la celda	45
5.2.1. Distribuciones de tiempos de residencia	45
5.2.2. Determinación del coeficiente de transferencia de masa	50
5.3. Modelado del reactor	52
6. Conclusiones	76
7. Bibliografía	79
Apéndice A. Generalidades sobre la termodinámica y cinética de las reacciones electroquímicas.	85
Apéndice B. Desarrollo de las ecuaciones del modelo para un reactor electroquímico de flujo cruzado.	93
Apéndice C. Métodos numéricos.	106

Nomenclatura

A	Área transversal del reactor, m^2 .
a_e	Área específica del electrodo poroso, $m^2 \cdot m^{-3}$.
a_O	Actividad de la especie oxidada.
a_R	Actividad de la especie reducida.
C	Concentración adimensional
c_{i0}	Concentración de la especie i en el tiempo $t = 0$, $mol \cdot L^{-1}$.
c_i^e	Concentración de la especie i en la superficie del electrodo, $mol \cdot L^{-1}$.
c_i^s	Concentración de la especie i en el seno de la solución, $mol \cdot L^{-1}$.
c_O	Concentración de la especie oxidada, $mol \cdot L^{-1}$.
c_R	Concentración de la especie reducida, $mol \cdot L^{-1}$.
Di	Coefficiente de difusión de la especie i , $m^2 \cdot s^{-1}$.
D_A	Coefficiente de dispersión axial, $m^2 \cdot s^{-1}$.
D_L	Coefficiente de dispersión lateral, $m^2 \cdot s^{-1}$.
E	Potencial de electrodo, V.
E	Potencial adimensional de electrodo.
E_i	Potencial de equilibrio del compuesto i , V.
E_i^0	Potencial estándar del compuesto i , V.
E_i^{eq}	Potencial de equilibrio del compuesto i , V.
F	Constante de Faraday, $96487 C \cdot mol^{-1}$.
k_i	Constante de reacción heterogénea del compuesto i , $m \cdot s^{-1}$.
k_m	Coefficiente de transferencia de masa, $m \cdot s^{-1}$.
I	Corriente eléctrica, A.
i	Densidad de corriente, $A \cdot m^{-2}$.
i_0	Densidad de corriente de intercambio, $A \cdot m^{-2}$.
i^e	Densidad de corriente eléctrica (en el electrodo poroso), $A \cdot m^{-2}$.
i^s	Densidad de corriente iónica, $A \cdot m^{-2}$.
i^F	Densidad de corriente faradaica, $A \cdot m^{-2}$.
i_L	Densidad de corriente límite, $A \cdot m^{-2}$.
k_m	Coefficiente de transferencia de masa, $m \cdot s^{-1}$.
L	Longitud del reactor, m.
l_c	Longitud característica, m ($l_c = 2x_M \cdot h \cdot (x_M + h)^{-1}$).

h	Profundidad del reactor, m.
n	Número de electrones transferidos en la reacción electroquímica.
N_i^s	Flux de materia de la especie i en el electrolito, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
Pe	Número de Peclet, adimensional ($Pe = u\cdot L\cdot D^{-1}$).
R	Constante universal de los gases, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
r_i^e	Velocidad de reacción electroquímica, $\text{mol}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.
R_i^s	Velocidad de reacción química homogénea de la especie i , $\text{mol}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$.
R_{TC}	Resistencia a la transferencia de carga.
R_{TM}	Resistencia a la transferencia de masa.
Re	Número de Reynolds, adimensional ($Re = u\cdot l_c\cdot \nu^{-1}$).
Sc	Número de Schmidt, adimensional ($Sc = \nu\cdot D^{-1}$).
Sh	Número de Sherwood, adimensional ($Sh = k_m\cdot l_c\cdot D^{-1}$).
t	Tiempo, s.
T	Temperatura absoluta del sistema, K.
u	Velocidad superficial del electrolito, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.
u_i	Movilidad (iónica) del compuesto i , $\text{m}^2\cdot\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
X	Ancho adimensional del reactor.
X_i	Conversión de la especie i , %.
x_M	Ancho del compartimiento catódico, m.
Y	Longitud adimensional del reactor
z_i	Estado de oxidación del compuesto i .

Letras griegas

α_{Ai}	Coefficiente de transferencia de carga anódico de la especie i .
α_{Ci}	Coefficiente de transferencia de carga catódico de la especie i .
ε	Porosidad del electrodo, $\text{cm}^3_f/\text{cm}^3$ (Volumen vacío/Volumen total).
η	Sobrepotencial, V.
ϕ^e	Potencial eléctrico del electrodo, V.
ϕ^s	Potencial eléctrico de la solución, V.
ν	Viscosidad cinemática, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.
ν_i	Coefficiente estequiométrico de la especie i .
μ_i	Potencial químico de la especie i , $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

μ_i^0	Potencial químico estándar de la especie i , $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.
χ^s	Conductividad del electrolito, $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$.
χ^e	Conductividad del electrodo, $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$.
ω	Velocidad angular, rpm.

Abreviaturas

A.A.	Absorción atómica
CA	Cronoamperimetría
CVR	Carbón vítreo reticulado
E.C.	Eficiencia de corriente, %.
ESS	Electrodo de sulfato mercurioso saturado
DTR	Distribución de tiempos de residencia.
ppm	Partes por millón
T.D.	Tomografía digital
U.H.	Unidades Hounsfield.
VL	Voltamperimetría lineal

Resumen

Se propuso un modelo matemático bidimensional para describir un reactor electroquímico de flujo cruzado con un electrodo de carbón vítreo reticulado, para el tratamiento de una solución modelo con iones metálicos de cobre y cadmio, y se consideró además la reacción secundaria de desprendimiento de hidrógeno.

Se determinaron los parámetros cinéticos para las reacciones de electrodeposición de cobre y cadmio, así como para la reacción de evolución de hidrógeno en una celda de microelectrólisis de tres electrodos. Asimismo se obtuvieron los coeficientes de dispersión axial y los coeficientes de transferencia de masa para la celda de electrólisis utilizada para los experimentos de electrodeposición.

Se estudió experimentalmente el efecto de la corriente eléctrica aplicada al sistema y se evaluaron densidades de corriente de 1.7, 5.2 y 10.4 A·m⁻² en un sistema con un flujo de 0.15 L·min⁻¹ de una solución de 160 ppm de Cu²⁺ y 205 ppm de Cd²⁺, con 0.5M Na₂SO₄ como electrolito soporte y un pH de 2. Los resultados teóricos describieron con precisión los obtenidos experimentalmente, y se demostró que a las condiciones de flujo y densidad de corriente eléctrica aplicada es posible remover 70% de los contaminantes presentes en la solución modelo como un depósito metálico sobre un electrodo de carbón vítreo reticulado. Por otra parte, cuando la densidad de corriente eléctrica aplicada fue de 10.4 A·m⁻² se observó una importante contribución de la reacción de desprendimiento de hidrógeno por lo que se concluyó que esta reacción secundaria debe tomarse en cuenta en el modelado de estos sistemas, particularmente cuando el sistema se encuentre operando en un régimen cercano al control por transferencia de masa.

Abstract

In this work a two-dimensional model for a flow-by electrochemical reactor with a reticulated vitreous carbon electrode for the treatment of a copper and cadmium model solution has been proposed, taking the hydrogen evolution reaction into consideration.

Kinetic parameters for copper and cadmium electrodeposition reactions as well as for the hydrogen evolution reaction were obtained in a 3-electrode microelectrolysis cell. On the other hand axial dispersion and mass transfer coefficients were determined for the electrolysis cell that was used for the electrodeposition experiments.

The effect of the applied electrical current density was studied at 1.7, 5.2 and 10.4 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ using a flow rate of electrolyte of $0.15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ of a synthetic solution containing 160 and 205 ppm of Cu^{2+} and Cd^{2+} metallic ions, respectively, 0.5M Na_2SO_4 as supporting electrolyte and $\text{pH} = 2$. A good agreement was found between theoretical and experimental results and it was demonstrated that removal of up to 70% of the pollutants fed to the reactor was possible at the conditions of electrolyte flow and applied electrical current used in experiments. When a $10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ electrical current density was applied an important contribution from the hydrogen evolution reaction was observed thus concluding that when reactor operates near mass transfer conditions this secondary reaction should be taken into account.

1. Introducción

Los reactores electroquímicos son sistemas que se utilizan en una gran variedad de aplicaciones de interés industrial. Entre estas aplicaciones se encuentran la síntesis electroquímica de compuestos orgánicos, el tratamiento de superficies, la extracción y purificación de metales, las baterías y celdas de combustibles, así como la solución de problemas ambientales relacionados con el tratamiento de efluentes provenientes de diversas industrias.

En el desarrollo de procesos electroquímicos el reactor juega un papel fundamental y por ello su selección y diseño están revestidos de gran importancia. En este sentido, un criterio para seleccionar el tipo de reactor a utilizar en un proceso es la concentración de las especies electroactivas presentes en el sistema. Dependiendo de la concentración de estas especies en la corriente alimentada al reactor electroquímico se preferirá el uso de reactores de placas paralelas y de cilindro rotatorio para el tratamiento de efluentes en donde las especies electroactivas se encuentren presentes en concentraciones mayores a 1g/L (1000 ppm), mientras que para el tratamiento de efluentes con especies electroactivas presentes en concentraciones más bajas, del orden de 100 mg/L (100 ppm), el uso de reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales es más conveniente.

El uso de reactores electroquímicos con electrodos porosos ha recibido gran atención en los últimos años debido a que ofrecen grandes áreas superficiales por unidad de volumen y funcionan al mismo tiempo como promotores de turbulencia, lo que les permite mejorar el transporte de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo, cuando estas están presentes en bajas concentraciones.

En relación al diseño de reactores electroquímicos de electrodo poroso, Walsh (1993) menciona algunos requisitos para sistemas con soluciones diluidas:

- a) Distribución de potencial uniforme sobre la superficie del cátodo para alcanzar altas eficiencias de corriente o una alta selectividad, en el caso de electrolitos con varios compuestos.
-

- b) Voltaje de celda mínimo para disminuir el consumo energético.
- c) Electrodo de gran área volumétrica para utilizar mejor la corriente en un espacio moderado.
- d) Coeficientes de transferencia de masa elevados
- e) Distribución de densidad de corriente uniforme en el electrodo para maximizar el área de reacción disponible y evitar reacciones secundarias.
- f) En el caso de reacciones de electrodeposición atención a la forma requerida del producto, que podría tratarse del metal depositado en un sustrato del mismo metal, en un sustrato diferente o en forma de polvo.

Una aplicación muy común de los reactores electroquímicos con electrodos porosos es la remoción de iones metálicos. Cuando los reactores electroquímicos de electrodos porosos se utilizan para la eliminación de metales los mejores resultados se consiguen cuando el efluente a procesar contiene un solo ión metálico. Sin embargo, en la práctica la presencia de otros iones metálicos puede disminuir la eficiencia del proceso debido a que éstos pueden ser codepositados, afectando la eficiencia de corriente eléctrica del reactor así como la pureza del metal recuperado; no obstante en la literatura existen pocos trabajos que abordan este tipo de problema.

Lo anterior tiene como consecuencia que la efectividad del proceso dependa de factores tales como la concentración relativa de los iones, el pH, la temperatura de la solución, los potenciales de electrodo estándar, la cinética de electrodeposición de las diferentes especies presentes, el potencial de operación, la presencia de agentes quelantes y el transporte de masa, entre otros factores.

Teniendo en cuenta lo anterior, el diseño de un reactor electroquímico no es un asunto trivial. Por ello se requieren modelos que describan apropiadamente el comportamiento de este tipo de sistemas, de manera que el modelo sirva como una herramienta para estudiar el efecto de las distintas variables y parámetros que determinan el comportamiento del reactor. Específicamente en este trabajo se propone un modelo para un reactor electroquímico de tipo filtro prensa con un cátodo poroso de carbón vítreo reticulado para la remoción de metales en soluciones diluidas.

Entre los sistemas de interés usados para el estudio y la caracterización de reactores electroquímicos con electrodos porosos están las reacciones de electrodeposición de metales. Esto se debe a que un depósito electroquímico metálico permite conocer la distribución de densidad de corriente al cuantificar la cantidad de depósito obtenido y su composición en diferentes secciones del electrodo de una manera sencilla.

Un sistema utilizado comúnmente para la caracterización de este tipo de reactores es el de cobre(II) ya que es un metal que se deposita a potenciales de electrodo lejanos a los potenciales en los que la reacción de desprendimiento de hidrógeno se lleva a cabo. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, es difícil encontrar sistemas donde un solo ion metálico se encuentre presente, por lo que en este trabajo se propone como compuesto representativo además del cobre, el cadmio. Esta elección es debida a que aunque el cadmio se deposita a potenciales más negativos que el cobre, cinéticamente no favorece la reacción secundaria de desprendimiento de hidrógeno.

La estructura de este trabajo es la siguiente. El primer capítulo incluye una introducción al tema, para presentar y justificar el uso y conveniencia de modelos matemáticos para la descripción de reactores electroquímicos de electrodo poroso. El Capítulo 2 consiste en una revisión bibliográfica en donde se discuten características propias de los reactores electroquímicos y el estado del arte actual sobre el modelado de este tipo de sistemas. También se presenta una breve revisión de la literatura referente al electrodeposición de cobre y cadmio.

En el Capítulo 3 se desarrolla el modelo del reactor electroquímico utilizado para la eliminación de iones metálicos en concentraciones diluidas y que conforma la parte medular de este estudio. Posteriormente, en el Capítulo 4 se describe la metodología experimental propuesta para la determinación de los parámetros – cinéticos y de transporte – necesarios para resolver las ecuaciones del modelo del reactor. El Capítulo 5 muestra los resultados y la discusión de los mismos y, finalmente el Capítulo 6 está dedicado a las conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación.

2. Revisión bibliográfica

En este capítulo se abordarán primeramente algunas generalidades sobre reactores electroquímicos y el proceso de electrodeposición para después seguir con el estado del arte actual del modelado de reactores electroquímicos. Finalmente se comentarán brevemente aspectos referentes al depósito electroquímico de cobre y cadmio.

2.1. Generalidades.

2.1.1. Reactores electroquímicos

Los reactores electroquímicos son sistemas heterogéneos en los que coexisten al menos dos fases: los electrodos donde las reacciones electroquímicas se llevan a cabo, y el electrolito en el que se encuentran presentes las especies electroactivas, los cuales permiten la conducción iónica de la corriente eléctrica.

Los electrodos donde se llevan a cabo las reacciones de reducción se conocen como cátodos, mientras que aquellos en los que suceden las reacciones de oxidación son conocidos como ánodos. Además, las corrientes de reducción se conocen como corrientes catódicas, y las de oxidación, corrientes anódicas. En la práctica es común que se utilicen membranas para separar los compartimentos catódico y anódico de tal manera que los productos de la reacción que ocurra en cada electrodo no sean a su vez oxidados o reducidos nuevamente, con la consecuente disminución de la eficiencia del reactor

Para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo en la superficie del electrodo se requiere, por una parte, que los reactivos se transfieran a la superficie del mismo, y por otra, que la carga sea transportada entre ambos electrodos para que el circuito eléctrico esté cerrado. Al igual que en el caso de la transferencia de masa, el transporte de carga tiene que vencer una serie de barreras energéticas para que la reacción pueda llevarse a cabo. La resistencia que presenta la solución al paso de una corriente se le asocia comúnmente el término de caída óhmica. Esta se puede disminuir mediante la adición de un electrolito soporte que sea inerte en las condiciones de reacción y que proporcione a la solución una

mayor cantidad de especies cargadas que faciliten el transporte de carga en el electrolito al aumentar la conductividad iónica de la solución.

La Figura 2.1 muestra la ubicación de ambos electrodos en un reactor de placas paralelas. Asimismo se observa la manera en la que la carga es transportada por las especies iónicas presentes en la solución. El movimiento de especies cargadas debido a la presencia de un campo eléctrico no sólo permite transportar la carga en la solución sino que además constituye una forma más de transferencia de masa, conocida como migración. Mientras mayor sea el número de especies iónicas en la solución, el transporte de carga será más fácil por lo que la resistencia de la solución será menor; esa es la razón por la que se agregan electrolitos soporte que sean inertes.

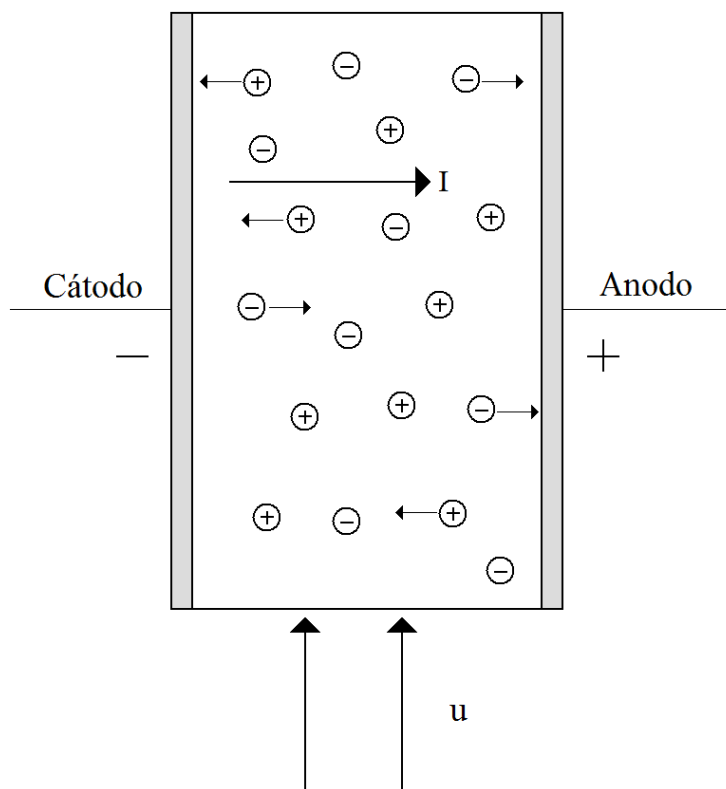


Figura 2.1. Transporte de carga en un reactor de placas paralelas.

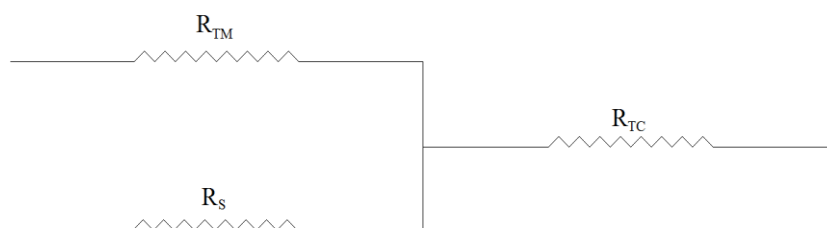


Figura 2.2. Resistencias involucradas en una reacción electroquímica. R_{TM} = Resistencia a la transferencia de masa; R_S = Resistencia de la solución al paso de una corriente (caída óhmica); R_{TC} = Resistencia a la transferencia de carga.

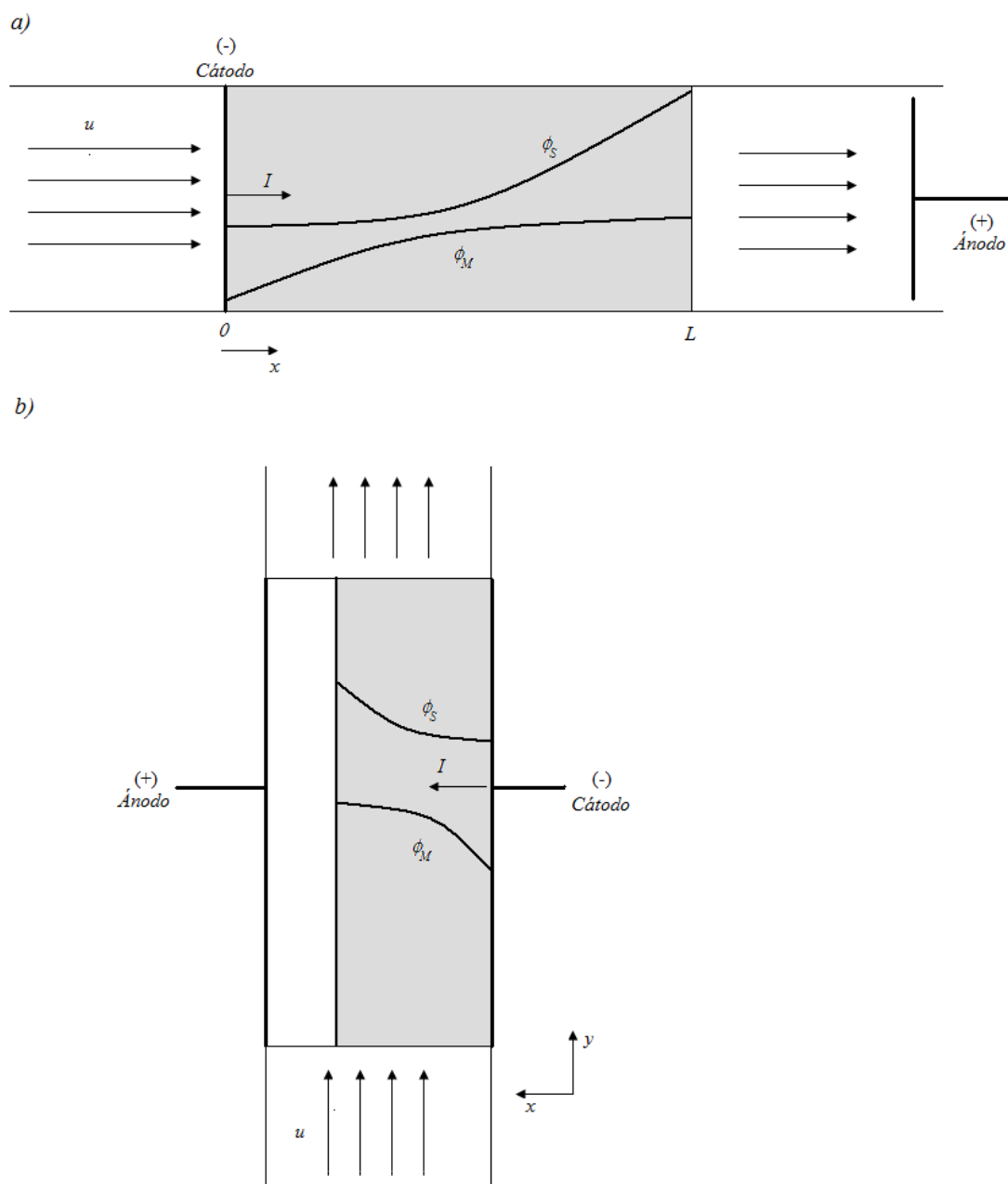


Figura 2.3. Configuraciones de reactores electroquímicos: a) flujo paralelo y b) flujo cruzado.

La Figura 2.2, por otra parte, muestra de forma esquemática un circuito eléctrico en el que se representan en forma de resistencias los procesos de transporte y transferencia que se llevan a cabo en un reactor electroquímico. A la izquierda de la figura se muestran en paralelo las resistencias asociadas con los transportes de masa (R_{TM}) y de corriente eléctrica (R_S) en el electrolito, que son pasos necesarios para que la reacción de transferencia de carga (R_{TC}) pueda realizarse en la superficie del electrodo. Es importante mencionar que el circuito eléctrico mostrado en la figura anterior es un esquema simplificado de los procesos que ocurren en un reactor electroquímico, tales como reacciones químicas, resistencias asociadas

a la presencia de membranas y separadores, y en el caso de las reacciones de electrodeposición, resistencias relacionadas con los procesos de nucleación y crecimiento característicos de la formación de nuevas fases sobre la superficie del electrodo.

Los reactores electroquímicos de electrodos porosos pueden clasificarse por su configuración como reactores de flujo paralelo y reactores de flujo cruzado. En la primera configuración el electrolito y la corriente eléctrica fluyen en la misma dirección, mientras que en la segunda, el flujo de la corriente eléctrica es normal a la dirección del flujo del electrolito; ambas configuraciones se esquematizan en la Figura 2.3. El escoger entre una configuración y otra depende principalmente de la geometría y dimensiones del electrodo [Fedkiw (1981), Risch y Newman (1984), y Langlois y Coeuret (1990)].

Otra forma de clasificar los reactores electroquímicos es de acuerdo a su modo de operación: galvanostático o potencioestático. En el primero, el reactor se controla mediante la corriente eléctrica aplicada y en el segundo, mediante el potencial eléctrico aplicado en el electrodo. El modo galvanostático es preferido por ser relativamente menos costoso y ser más fácil el control con fuentes de corriente directa, aunque presenta la desventaja de que el potencial en el electrodo varía con el tiempo (en el caso de reactores por lotes) o con la posición (en reactores de tipo flujo pistón). Estos cambios en el potencial de electrodo tienen como consecuencia una mayor probabilidad de que reacciones secundarias, como la reacción de desprendimiento de hidrógeno se lleven a cabo (Scott, 1991).

Para ilustrar las diferencias entre ambos modos de operación la Figura 2.4 muestra curvas de corriente-potencial calculadas para dos reacciones diferentes que ocurren de manera paralela, con diferentes potenciales de equilibrio elegidos arbitrariamente y considerando la transferencia de masa. Las Tablas 2.1 y 2.2 muestran las eficiencias de corriente obtenidas a partir de los datos de la Figura 2.4 para los distintos modos de operación y a diferentes concentraciones iniciales arbitrarias, c_0 . Para calcular las eficiencias de corriente a partir de la Figura 2.4 a un valor de potencial o de corriente específico se calculó el porcentaje de la corriente eléctrica asociada a la reacción 1, con respecto a la suma de la corriente eléctrica asociada a las reacciones 1 y 2. Dichos valores de corriente pueden medirse directamente de la Figura 2.4.

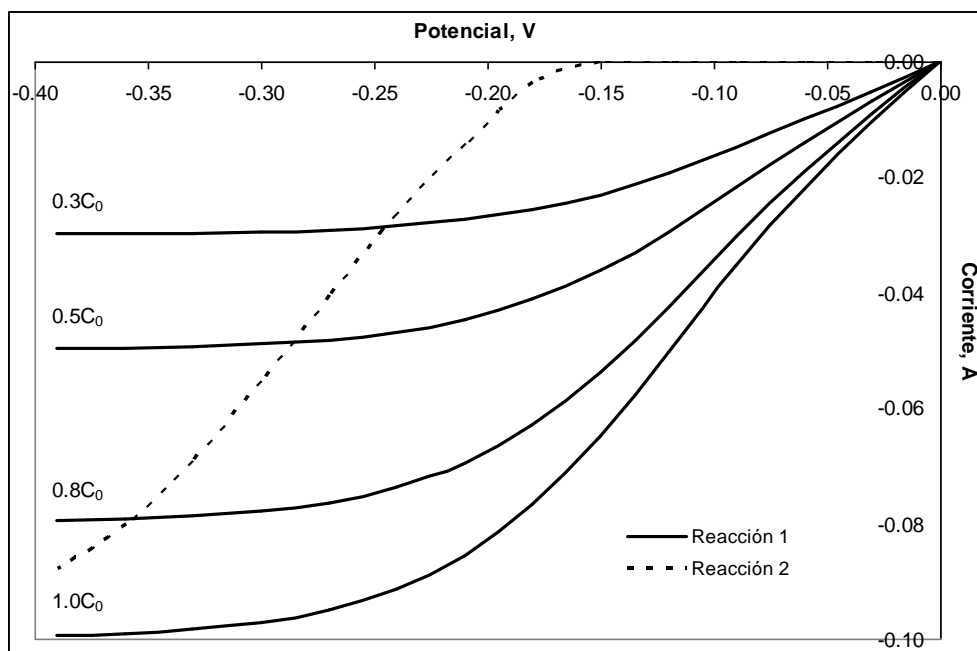


Figura 2.4. Curvas corriente-potencial para un sistema de dos reacciones en paralelo.

La eficiencia de corriente, *E.C.*, se definió de la siguiente manera:

$$E.C. = 100x \frac{I_1}{I_{Total}} \tag{2.1}$$

Tabla 2.1. Eficiencias de corriente en modo galvanostático calculadas a distintas concentraciones iniciales de la primer especie por reducir.

I_{Total}, A	Eficiencias de corriente, %			
	$1.0c_0$	$0.8c_0$	$0.5c_0$	$0.3c_0$
0.06	100.0	100.0	75.1	48.3
0.09	90.4	79.2	53.6	33.0
0.12	76.6	64.2	41.1	25.0
0.15	64.7	52.6	33.6	23.3

Tabla 2.2. Eficiencias de corriente en modo potencioestático calculadas a distintas concentraciones y potenciales aplicados.

E, V	Eficiencias de corriente, %			
	$1.0c_0$	$0.8c_0$	$0.5c_0$	$0.3c_0$
-0.18	95.6	94.7	92.2	88.1
-0.24	77.7	73.8	64.1	52.1
-0.33	58.7	53.3	41.7	30.1
-0.39	53.1	47.5	36.2	25.4

A partir de la información en las Tablas 2.1 y 2.2 se observa que en general las eficiencias de corriente obtenidas en modo potenciostático son mayores que en el caso de galvanostático. Las diferencias anteriores se explican al tomar como ejemplo un reactor de flujo pistón donde la concentración disminuye con respecto a la posición longitudinal. Si el reactor opera en modo galvanostático la corriente aplicada determina la velocidad de reacción total. Cuando las corrientes aplicadas son bajas la velocidad de la reacción 1 es suficiente para mantener la corriente total en el sistema (de acuerdo a la Tabla 2.1); sin embargo, al aumentar la corriente aplicada la velocidad de la reacción 1 no es suficiente para mantener la corriente total que fluye en el sistema, por lo que la reacción secundaria adquiere valores importantes para poder mantener el total de la corriente aplicada, particularmente a bajas concentraciones. Esto ocasiona también una caída de potencial en el sistema con respecto a la posición en el reactor.

Al operar potenciostáticamente, el cambio en la concentración que ocurre a lo largo del reactor ocasiona una distribución de velocidades de reacción a lo largo del mismo. En este caso el potencial aplicado se mantiene sin importar la concentración del reactivo por lo que a potenciales bajos, en donde la reacción secundaria es despreciable, la eficiencia de corriente es casi constante, sin importar la concentración del reactivo de la reacción de interés. Lo anterior garantiza eficiencias de corriente elevadas siempre que el reactor sea operado en dominios de potencial en los que la reacción parásita no se favorezca.

Así como en las reacciones químicas la velocidad de reacción es una función de la temperatura del sistema. En el caso de las reacciones electroquímicas la diferencia de potencial entre el electrodo (ϕ^e) y el electrolito (ϕ^s) determina principalmente la velocidad a la que los procesos de transferencia de carga ocurren (ver Apéndice A); esta diferencia de potencial, sin embargo, no es uniforme en todo el electrodo por lo que se habla más bien de una distribución de potencial del sistema. De la misma manera, la densidad de corriente eléctrica no es constante en el volumen del reactor por lo que en adelante se hablará de distribuciones de densidad de corriente.

En el caso particular de los reactores electroquímicos utilizados en reacciones de electrodeposición, en los que se presenta la formación de una nueva fase sobre la superficie del electrodo, se requiere de distribuciones de densidad de corriente uniformes para evitar el depósito preferencial de los iones metálicos en determinadas zonas del electrodo, lo que

conllevaría a acumulamientos locales de depósito, bloqueo de estas regiones, la consecuente canalización del fluido y una distribución de coeficientes de transferencia de masa. De manera general, la situación anterior genera un pobre desempeño del reactor utilizado. Como resultado de lo anterior es evidente que el cálculo de las distribuciones de potencial y de densidad de corriente son elementos que deben considerarse en el diseño de un reactor electroquímico.

2.1.2. Depósito electrolítico de metales.

El electrodeposición es un proceso que se ha investigado ampliamente. El proceso consiste básicamente en la reducción electrolítica de iones metálicos, generalmente a partir de soluciones acuosas, para recuperarlos en su forma metálica. La Figura 2.5 muestra de manera simplificada el proceso general de electrodeposición (Greef, 1993).

En la Figura 2.5 el ión solvatado debe transportarse desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo en donde se llevarán a cabo las reacciones de transferencia de carga. Una vez que el átomo, en su forma reducida y sin su esfera de hidratación, se encuentre en la superficie del electrodo comenzará a formar cúmulos mediante procesos de difusión superficial, para posteriormente formar centros de crecimiento en donde los próximos iones en llegar a la interfase electrodo-solución serán depositados; esta última etapa corresponde al proceso de cristalización de la nueva fase metálica

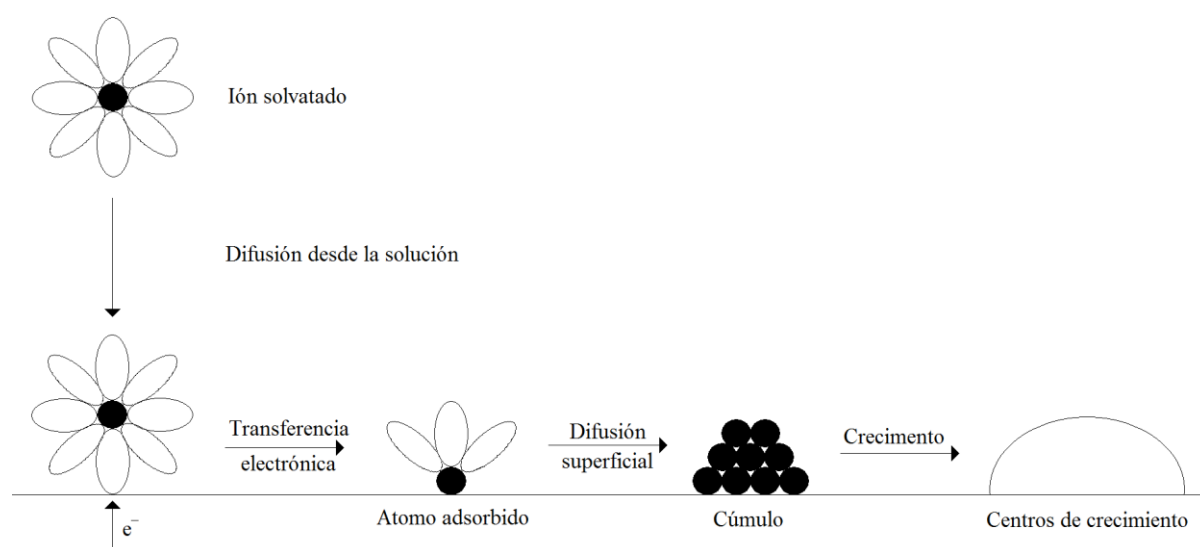


Figura 2.5. Proceso de electrodeposición.

El proceso anterior se ha explicado de manera general en textos de electroquímica [Greef (1993) y Bockris (1980)], mientras que Paunovic y Schlesinger (1998) abordan temas más específicos como la cinética y mecanismos del electrodeposito, así como algunos modelos de nucleación y crecimiento de la fase metálica sobre la superficie del electrodo.

2.2. Modelado de reactores electroquímicos.

En la literatura existen varios trabajos referentes al modelado de reactores electroquímicos en general, y en esta sección se revisa la literatura concerniente al modelado de reactores electroquímicos con electrodos tridimensionales, tales como lechos empacados, filtros de grafito, carbón vítreo reticulado (CVR) y mallas metálicas.

Entre los primeros trabajos que consideraron el cálculo de la distribución de potencial en un reactor de flujo en paralelo, se encuentra el trabajo de Posey (1964) quien obtuvo soluciones analíticas y aproximadas para la distribución de potencial y de densidad corriente en un reactor de electrodo poroso de flujo en paralelo, para diferentes valores del coeficiente de transferencia de carga, considerando un electrodo operando en condiciones de control por transferencia de carga en el que la concentración de la especie electroactiva es una constante. Si bien es un modelo sencillo y es una situación extrema (el caso opuesto sería el de control por transferencia de masa) éste permite estudiar el efecto de parámetros como la resistencia eléctrica de la solución y del valor del coeficiente de transferencia de carga en las distribuciones de corriente y de potencial en un electrodo poroso. No obstante, este modelo tiene como limitante considerar las concentraciones de las especies electroactivas constantes por lo que no permite estudiar el efecto de variables como el flujo del electrolito y del coeficiente de transferencia de masa en el comportamiento del sistema.

R.E. Sioda (1971) se encuentra entre los primeros autores en haber calculado la distribución de potencial en un reactor de electrodo poroso de flujo en paralelo operando en condiciones de control por transferencia de masa, situación opuesta a la del modelo propuesto por Posey (1964). El autor obtuvo una solución analítica al considerar una velocidad de flujo uniforme en el electrodo y operación del sistema en condiciones de control por transferencia de masa, consideraciones que han sido utilizadas por otros autores como Adams et al (1975), quien además comparó sus resultados teóricos con datos experimentales

para la oxidación de hierro ferroso a hierro férrico y encontró diferencias entre los valores calculados y medidos de corriente eléctrica en el electrodo, las cuales no consiguió explicar de manera contundente, y que no obstante, atribuyó a la oxidación del oxígeno disuelto en la solución alimentada al sistema. Es importante mencionar que el autor calculó el valor del área específica del electrodo poroso a diferentes flujos volumétricos y obtuvo valores entre 8.9 y 17.6 cm^{-1} , lo que sugiere que probablemente el método de cálculo de los parámetros utilizados en el modelo y la incertidumbre asociada a los mismos pudieran ser la misma causa de las diferencias observadas entre los valores teóricos y los experimentales.

Alkire y Gracon (1975) también modelaron un reactor electroquímico de flujo en paralelo y aunque extendieron el alcance del mismo al considerar los gradientes de concentración de la especie electroactiva entre el seno de la solución y la superficie del electrodo, sólo realizaron un análisis teórico en la región del control por transferencia de masa para su comparación con datos experimentales obtenidos para las reacciones de reducción de ferricianuro y de electrodeposición de cobre. Estos autores encontraron un buen ajuste entre datos experimentales y teóricos de corriente límite y de conversión de la especie electroactiva en el intervalo de validez de la correlación utilizada para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa aunque para ello los autores tuvieron que hacer un ajuste arbitrario del valor del área específica con un factor de corrección de 0.81. Al comparar las distribuciones de densidad de corriente obtenidas para la reacción del electrodeposición de cobre con las distribuciones calculadas por medio de su modelo, se observaron diferencias importantes ya que experimentalmente las distribuciones medidas fueron menos uniformes que las calculadas. Los autores no consiguieron concluir nada en relación a estas diferencias.

Un modelo similar al propuesto por Alkire y Gracon (1975) fue utilizado por Alkire y Gould (1980) para modelar un reactor de flujo en paralelo utilizado para la electrosíntesis de 9-10 difenilantraceno, sistema en el cual están involucradas 2 reacciones electroquímicas consecutivas seguidas de una reacción homogénea. A pesar de la complejidad introducida en el modelo por la secuencia de reacciones de este sistema los autores consiguieron reproducir adecuadamente las mediciones experimentales de distribución de corriente con los resultados obtenidos de manera teórica con su modelo.

Paulin y colaboradores (1977) analizaron un reactor de flujo en paralelo utilizando un enfoque diferente al utilizado por los autores citados en los párrafos anteriores. Estos autores

analizaron el reactor de electrodo poroso de una manera similar a la utilizada en ingeniería de reactores químicos en donde utilizaron un factor de efectividad definido en términos de la corriente eléctrica observada y la que se obtendría en un sistema operando con un sobrepotencial constante a lo largo de todo el electrodo poroso. No obstante, los autores no consideraron el transporte de especies en el sistema por lo que las distribuciones de potencial y de corriente calculables corresponden a distribuciones secundarias lo cual limita la aplicabilidad de los resultados publicados por estos autores a sistemas en los que la concentración de las especies electroactivas se mantenga constante a lo largo de todo el electrodo, situación que corresponde a bajas conversiones por paso. Aún así, los autores consiguieron reproducir los valores experimentales de distribuciones de potencial de electrodo con su modelo para la reacción de electrodeposición de cobre. Un enfoque similar fue utilizado por Scott (1982) pero utilizando una cinética de Butler-Volmer, mientras que Paulin et al (1977) utilizaron para la cinética una función arbitraria del potencial de electrodo elevado a una potencia n y analizaron el modelo para diferentes valores de dicho parámetro.

Continuando con el análisis de reactores de flujo en paralelo Trainham y Newman (1977) propusieron un modelo más general en el que consideraron los gradientes de concentración en la interfase solución-electrodo además de una reacción secundaria. El sistema de estudio que utilizaron para comprobar experimentalmente la validez de su modelo fue la reacción de electrodeposición de cobre junto con la reacción de generación de hidrógeno. Los autores utilizaron los datos experimentales de distribución de corriente de Alkire y Gracon (1975) para corregir el valor del coeficiente de transferencia de masa empleado en su modelo. Al hacer esta corrección mejoraron el ajuste entre los datos experimentales y los teóricos; dicha mejoría la atribuyeron a que Alkire y Gracon (1975) corrigieron el valor del área superficial considerando sólo los valores de corriente límite medidos experimentalmente en lugar de hacer la corrección a partir de la distribución de densidad de corriente. No obstante, ciertas discrepancias entre modelo y experimento continuaron observándose a la salida del reactor, las cuales fueron atribuidas a que los ajustes hechos por estos autores se hicieron a partir de una reproducción de la figura reportada por Alkire y Gracon (1975) con lo que es muy posible la introducción de un error visual. Una segunda explicación se atribuyó a que el coeficiente de transferencia de masa podría no ser constante a lo largo de todo el electrodo.

Más adelante, estos mismos autores (Trainham y Newman, 1978) utilizaron el mismo modelo propuesto en el trabajo citado en el párrafo anterior para evaluar el comportamiento de un reactor de flujo en paralelo para diferentes configuraciones en las que se variaron la localización del contraelectrodo y el colector del corriente en relación a la dirección del flujo de la solución alimentada al sistema. De acuerdo a sus resultados la única configuración que permite alcanzar una distribución de corriente límite es cuando el contraelectrodo se sitúa antes que el electrodo de trabajo, en la entrada del reactor.

La distribución de potencial en reactores electroquímicos de flujo en paralelo con electrodos porosos también fue estudiada por Brown y Posey (1981). En su trabajo los autores utilizaron un modelo suponiendo control por transferencia de masa en la reacción de reducción del ion ferricianuro. Estos autores consideraron para su modelo un reactor de flujo pistón ideal y compararon los resultados obtenidos con los reportados por Trainham y Newman (1977) para el caso de un modelo en el que se consideró además el transporte de masa por dispersión axial y observaron diferencias menores al 5% entre los resultados obtenidos por ambos investigadores.

Una de las consideraciones hechas en los trabajos citados anteriormente es que la caída de potencial del electrodo en el reactor tiene lugar exclusivamente en el electrolito debido a la alta conductividad eléctrica supuesta en el electrodo. En este sentido Doherty et al (1996) propusieron un modelo unidimensional para un reactor de flujo paralelo en el que se consideró un electrodo de conductividad finita, por lo que la distribución de potencial calculada se relacionó con la caída de potencial asociada tanto al electrolito como al electrodo. Al comparar la profundidad de penetración de la corriente en el electrodo para el caso en el que la caída de potencial en el electrodo se considera despreciable, los autores observaron un efecto importante de la conductividad del material del electrodo donde las distancias de penetración de la corriente resultantes fueron menores al considerar electrodos de conductividad finita en comparación con los valores calculados en trabajos anteriores en los que la caída de potencial estuvo asociada sólo a la fase de la solución [Pickett (1977) y Storck et al (1982)].

En años recientes Cheng et al (2005) retomaron el modelamiento de reactores de flujo en paralelo con electrodos porosos. Al igual que Doherty et al (1996) también consideraron la distribución de potencial en el electrodo, extendiendo el alcance del modelo propuesto al

considerar las reacciones electroquímicas en ambos electrodos junto con la polarización del contraelectrodo. Es interesante hacer la observación de que a pesar de considerar la caída de potencial en ambas fases (electrolito y electrodo), la principal contribución fue por parte de la fase líquida, mientras que la diferencia de potencial observada entre ambos extremos de los electrodos fue inferior a 5 mV, tanto en el cátodo como en el ánodo. Lo anterior permite justificar la suposición hecha en varios de los trabajos citados anteriormente en donde se considera al electrodo como una fase equipotencial.

Más recientemente Pilone y Kelsall (2006) utilizaron un modelo unidimensional para modelar un reactor electroquímico operado potencioestáticamente para el electrodeposición de iones metálicos en soluciones de varios componentes. Estos autores analizaron el efecto de la porosidad del electrodo sobre los perfiles de concentración y potencial. Por una parte, el crecimiento de una fase metálica en la superficie del electrodo aumenta la conductividad del mismo, pero por otra disminuye la conductividad efectiva de la solución en los poros del electrodo, teniendo como consecuencia un aumento del sobrepotencial en la zona del electrodo más alejada del alimentador de corriente. Al respecto los autores recomendaron algunas alternativas para enfrentar esta situación; una consistió en usar bajas concentraciones del reactivo cuando la conductividad del electrodo sea alta, y otra fue la aplicación de un sistema de reactores en serie con electrodos delgados que permitan restringir la caída de potencial en cada uno de ellos.

A pesar de haber considerado una solución con varios metales los autores utilizaron el compuesto predominante (Cu en este caso) para la determinación de las distribuciones de potencial; por otro lado, calcularon la composición del material depositado a varios potenciales y considerando la dirección de flujo del electrolito con lo que concluyeron que para un reactor de flujo paralelo la mejor alternativa consiste en alimentar el electrolito por el extremo en donde esté ubicado el alimentador de corriente y operar a un potencial en el que el compuesto predominante se deposite en condiciones de control por transporte de masa.

En relación al modelado de reactores de electrodos porosos de flujo cruzado, a saber, Alkire y Ng (1974) fueron los primeros en analizar teóricamente un reactor con esta configuración. Como primera aproximación a este tipo de sistemas los autores propusieron un modelo bidimensional pseudo-homogéneo para el cálculo de distribuciones de corriente y perfiles de concentración en un reactor cilíndrico. En su modelo los autores consideraron una

superficie equipotencial en la periferia del electrodo como condición de frontera, lo cual es una situación difícil de conseguir experimentalmente, principalmente cuando se tienen grandes conversiones por paso o elevadas densidades de corriente. Los autores realizaron simulaciones en las que debido a las altas densidades de corriente y potencial de electrodo aplicado en la condición de frontera es probable que los gradientes de concentración de la especie electroactiva entre el seno de la solución y la superficie del electrodo sean importantes por lo que el reactor no pueda describirse adecuadamente por un modelo pseudo-homogéneo que considera que la reacción se lleve a cabo en el seno de fluido y no en la superficie del electrodo.

En un trabajo posterior, Alkire y Ng (1977) extendieron el uso del modelo propuesto por ellos mismos en años anteriores (1974) para considerar los procesos interfaciales de transporte de masa, lo cual permite considerar una mayor cantidad de casos prácticos. No obstante el modelo propuesto por estos autores es de carácter pseudo bidimensional ya que las variaciones de concentración se tomaron en cuenta sólo en la dirección axial mientras que la variación del potencial de electrodo se consideró únicamente en la dirección radial, con el objetivo de poder resolver las ecuaciones diferenciales del modelo por separación de variables. Como caso de estudio los autores emplearon la reacción de electrodeposición de cobre para medir las distribuciones de corriente en la dirección axial del reactor. Cuando el reactor fue operado en condiciones de control por transferencia de masa el modelo propuesto reprodujo bastante bien las mediciones experimentales a distintas condiciones de flujo, sin embargo, para valores inferiores de corriente se observaron desviaciones importantes entre los resultados teóricos y las mediciones experimentales. Estas diferencias se debieron probablemente a los parámetros cinéticos utilizados por los autores. Por otra parte estos autores compararon las condiciones para las cuales la configuración de flujo cruzado resultara mejor que la configuración de flujo en paralelo, utilizando como base de comparación la densidad volumétrica de corriente. Al hacer esta comparación los autores encontraron que la configuración de flujo cruzado es superior para flujos volumétricos elevados y cuando el área específica del electrodo o el coeficiente de transferencia de masa tienen valores bajos.

De manera similar Bryson y Dardis (1980) desarrollaron un modelo pseudo-bidimensional, considerando además múltiples reacciones de electrodeposición de diferentes iones metálicos junto con la reacción de generación de hidrógeno. Desafortunadamente estos

autores no hicieron cálculos teóricos para un sistema con tales características aunque reportaron datos de planta piloto con los que demostraron que la remoción de estos compuestos es técnicamente posible mediante el uso de reactores de electrodo porosos de flujo cruzado.

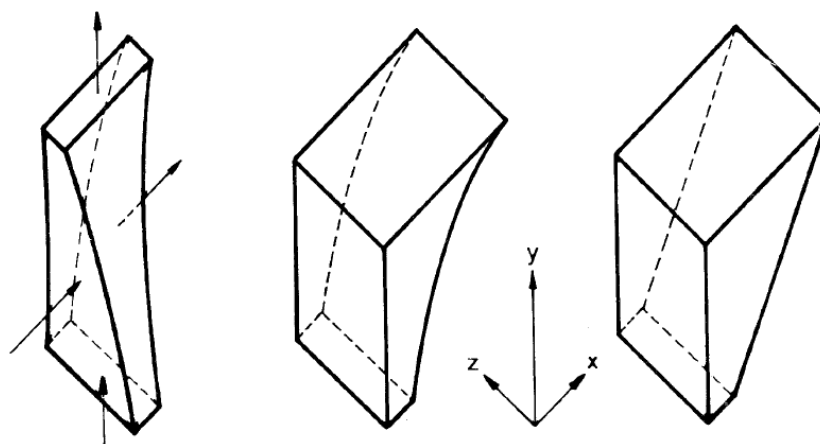


Figura 2.7. Geometrías propuestas por Kreysa y Reynvaan (1982).

Kreysa y Reynvaan (1982) obtuvieron ecuaciones para el diseño de reactores de flujo cruzado con distintas geometrías resultantes. Las geometrías propuestas fueron el resultado de 3 consideraciones: a) velocidad superficial de la solución y diámetro de partículas constantes, b) ancho de lecho y diámetro de partículas constantes y, c) ancho del lecho constante y aumento lineal en la profundidad del electrodo. Las 3 geometrías se muestran en la Figura 2.7. Al igual que en varios trabajos, estos autores utilizaron un modelo unidimensional considerando un reactor de flujo pistón, a pesar de las características inherentes a los reactores de flujo cruzado, lo que le resta validez al modelo y limita la aplicabilidad del mismo. Las diferencias observadas entre los resultados teóricos obtenidos con los modelos propuestos y las mediciones experimentales en la eliminación de metales en soluciones acuosas fueron atribuidas a que en el modelo, las partículas empacadas se consideraron como esferas perfectas, lo que tuvo como consecuencia un valor subestimado del área específica del electrodo, sin embargo, como se mencionó antes estos autores consideraron una caída en el potencial de electrodo solamente en la dirección perpendicular al flujo del electrolito, aún cuando hicieron además la suposición de control por transferencia de masa. Hacer esas dos suposiciones de manera simultánea junto con las conversiones obtenidas experimentalmente (mayores al 99% en todos los experimentos) sugiere que el modelo propuesto por estos autores subestime la caída de potencial del electrodo en el reactor empleado en el estudio ya que la disminución de la especie electroactiva en la dirección axial

del sistema conlleva casi seguramente a una importante caída de potencial en esa dirección. Desafortunadamente los autores no calcularon valores teóricos para la caída de potencial en el sistema.

A diferencia de los otros autores (Alkire y Ng, 1974 y 1977; Bryson y Dardis, 1980; Kreysa y Reynvaan, 1982) Fedkiw (1981) propuso un modelo bidimensional en donde la caída de potencial se consideró tanto en la dirección de la corriente eléctrica como en la dirección del flujo de la solución alimentada al reactor. Estos autores consideraron un sistema trabajando en condiciones de control por transferencia de masa, lo cual les permitió obtener una solución analítica para la distribución de potencial. Al igual que Alkire y Ng (1977) hicieron una comparación entre las configuraciones de flujo cruzado y de flujo en paralelo para reactores de igual volumen y área transversal, pero tomando como base de criterio la caída de potencial en el sistema. A partir de este criterio los autores encontraron que para relaciones entre la longitud (L) y la anchura (d) del electrodo poroso mayores a cinco ($L/d > 5$) la configuración de flujo cruzado resultaba siempre más conveniente para las condiciones de operación evaluadas en su trabajo. Por su parte, Rish y Newman hicieron un análisis similar al realizado por Fedkiw (1981) y encontraron que cuando la desigualdad $a_e k_m d / u < 2.218$ se cumple la configuración de flujo cruzado es mejor que la de flujo en paralelo, utilizando como base de criterio la caída de potencial en el sistema. La desigualdad reportada por Alkire y Ng fue la siguiente: $a_e k_m L / u < 1$.

El uso de modelos bidimensionales para la descripción de reactores de flujo cruzado fue retomado posteriormente por Langlois y Couret (1990) para obtener las distribuciones de potencial en un electrodo operando en condiciones de corriente límite, teniendo además en cuenta la polarización del contraelectrodo y la resistencia del separador de los compartimentos del catolito y del anolito, comparando sus resultados con trabajos como el de Fedkiw (1981) y Tentorio (1978), quienes consideraron la polarización del contraelectrodo y la resistencia del separador despreciables. La consideración de control por transporte de masa permitió a los autores obtener una solución analítica para la determinación de la distribución de potencial en el electrodo. Para mejorar la uniformidad del potencial en el electrodo, los autores propusieron disminuir el grosor del electrodo de trabajo, la caída óhmica y la polarización del ánodo.

En trabajos posteriores Xu et al (1993) y Sun et al (1995) propusieron un modelo bidimensional donde consideraron el transporte de masa por dispersión lateral y un control cinético mixto. Además propusieron un método para la solución numérica de las ecuaciones del modelo resultante. Dicho método consistió en aplicar el método de diferencias finitas (21 nodos) en la coordenada espacial correspondiente a la dirección de transporte de la corriente eléctrica, mientras que en la dirección del flujo del electrolito utilizaron el método de colocación ortogonal, con cuatro puntos de colocación internos.

Entre las observaciones hechas por estos autores cabe resaltar el hecho de que al operar el reactor en un dominio cercano al control por transferencia de carga se observaron distribuciones de potencial pronunciadas, por lo que para utilizar más eficientemente la superficie del electrodo los autores recomendaron operar el reactor en condiciones de control por transporte de masa. Entre los resultados reportados por estos autores se observaron ciertas anomalías en los perfiles de concentración axiales en donde se observan máximos en la concentración entre la entrada y salida del reactor. Estos perfiles no tienen mucho sentido y no son consistentes con los reportados por otros investigadores ni con los perfiles de concentración obtenidos a partir de la solución analítica del caso de corriente límite, que corresponde a un decaimiento exponencial. Es muy posible que dichas anomalías observadas en los perfiles de concentración teóricos se deban al escaso número de puntos de colocación utilizados en la dirección axial para la solución de las ecuaciones del modelo. Por otra parte, al igual que otros autores (Alkire y Ng, 1974 y 1975; Fedkiw, 1981; Risch y Newman, 1984), en este trabajo consideraron una superficie equipotencial como condición de frontera al plano correspondiente al separador de los compartimentos anódico y catódico. Es importante tomar en cuenta que experimentalmente esta condición es difícil de imponer, además de que para las conversiones teóricas calculadas por los autores es muy difícil que se cumpla la condición de frontera de acuerdo al trabajo hecho por Langlois y Couret (1990). Desafortunadamente estos autores no compararon los resultados obtenidos a partir de su modelo con los obtenidos por otros autores [Langlois y Coeuret (1990), Brown y Posey (1981), Tentorio y Casolo-Ginelli (1978)] en los que la solución analítica de las ecuaciones de modelo fue posible al haber considerado un control cinético por transporte de masa.

2.3. Electrodepósito de cobre

El electrodepósito de cobre es un proceso que ha sido estudiado ampliamente por distintos autores. Entre los primeros trabajos realizados para este sistema se encuentra el de Mattson y Bockris (1959), en el que los autores emplearon técnicas galvanostáticas para estudiar el efecto de la densidad de corriente aplicada en el depósito y disolución de Cu en soluciones ácidas de CuSO_4 . Los autores observaron un cambio en la etapa controlante de la reacción dependiendo de la magnitud de la densidad de corriente aplicada. A densidades de corriente bajas la velocidad de reacción estuvo determinada por un proceso de difusión superficial de átomos de cobre adsorbidos, mientras que para el caso de densidades de corriente altas la velocidad fue controlada por un proceso de transferencia de carga. A partir de sus resultados los autores postularon que el depósito de cobre se lleva a cabo en dos procesos consecutivos de transferencia de carga en donde la primera reducción, de Cu^{2+} a Cu^+ es el paso controlante, ya que resulta más difícil la transferencia de un electrón al Cu^{2+} debido a una mayor energía de solvatación. Con base en este modelo los autores consiguieron justificar de manera teórica los valores obtenidos para los coeficientes de transferencia de carga obtenidos experimentalmente ($\alpha_c = 0.64$ y $\alpha_a = 1.44$).

Valores menores del coeficiente de transferencia de carga ($\alpha_c = 0.39$) fueron calculados por Cabán et al (1977) al realizar un análisis estadístico de resultados experimentales obtenidos a partir de curvas de polarización utilizando un electrodo de disco rotatorio. Por su parte, Milora et al (1973) obtuvieron un valor de $\alpha_c = 0.35$ al estudiar el depósito de cobre usando voltamperimetría lineal, cuyo valor es consistente con el reportado por Cabán et al (1977).

Peykova et al (1995) estudiaron el efecto de distintos surfactantes en el electrodepósito de cobre en un electrodo de tungsteno. Estos autores determinaron, a partir de estudios galvanostáticos, una fuerte dependencia de la cinética de nucleación y crecimiento del depósito de cobre con el tipo de surfactante utilizado. Esto fue atribuido al bloqueo de sitios activos en el substrato, disminuyendo así la velocidad de nucleación, y a una disminución en la velocidad de crecimiento de cristales.

A pesar de que la mayor parte de los trabajos consultados se han realizado en presencia de sulfatos, el electrodeposición de cobre se ha investigado también en electrolitos de iones cloruro, perclorato [Markovic et al (1995)] y cianuro [Dudek y Fedkiw (1999 a y b)]. Las principales diferencias observadas entre los iones cloruro y perclorato fueron un aumento en la velocidad de reducción del ión Cu^{2+} para el caso del primero y una disminución para el caso del segundo, en comparación con el electrodeposición de este ión en presencia de iones HSO_4^- . Estos efectos fueron explicados [Markovic et al (1995)] como una consecuencia de la modificación en la esfera de hidratación del ión Cu^{2+} al estar en presencia de los iones bisulfato y Cl^- , favoreciendo así la transferencia de carga entre Cu^{2+} y Cu .

Cifuentes et al (2005) estudiaron el efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos de la reacción de electrodeposición de cobre mediante el ajuste de éstos con curvas de polarización. En el caso del coeficiente de transferencia de carga, estos autores encontraron un valor de 0.74, el cual se mantuvo constante en el intervalo de temperaturas estudiado (30-60°C). Este valor es más alto en relación a valores reportados en otros trabajos [Mattson y Bockris (1959), Cabán et al (1977), Milora et al (1973), Peykova et al (1995), Markovic et al (1995) y Dudek y Fedkiw (1999 a y b)]; sin embargo, es necesario tomar en cuenta factores como la composición del electrolito y el electrodo utilizado como posibles razones que justifiquen tales diferencias. Los autores no concluyeron nada en relación a la diferencia observada entre el valor que obtuvieron del coeficiente de transferencia de carga catódico y los valores obtenidos anteriormente por otros autores; no obstante, la consistencia del valor obtenido a distintas temperaturas brinda soporte a sus resultados.

Igualmente, Reid y David (1987) estimaron los mismos parámetros por espectroscopia de impedancia e igual que Bockris (1959), encontraron que la reducción del ión Cu^{2+} se lleva a cabo en dos pasos consecutivos de transferencia de carga. En cuanto a los valores de los parámetros calculados, éstos fueron consistentes con los determinados por Huerta et al (2006).

Con el objetivo de resumir la información presentada en esta sección la Tabla 2.3 muestra los valores reportados por diferentes autores para los parámetros cinéticos de la reacción de electrodeposición de cobre.

Tabla 2.3. Parámetros cinéticos reportados por diferentes autores para la reacción de electrodeposición de cobre.

*Valor tomado de Reid y Allan (1987)

Autores	$c_{\text{Cu}^{2+}}$, M	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, M	i_0 , mA·cm ⁻²	α_c	Electrodo empleado	k , x 10 ⁶ cm·s ⁻¹
Mattson et al (1959)	1.0 x 10 ⁰	1.00	0.7 - 26.8	0.49	Cobre	3.6 – 139
Milora et al (1973)	1.0 x 10 ⁻¹	1.00	1.09	0.35	Platino	56.5
Cabán et al (1977)	1.0 x 10 ⁻²	0.2 a 2	5.51	0.39	Cu/Platino	2854.9
Reid y Allan (1987)	5.0 x 10 ⁻¹	1.00	0.11	0.5	Cu/Platino	1.1
Bortes et al (1997)	1.0 x 10 ⁻¹	0.01	2.00	0.175	Cobre Cu/Acero	103.6
Nava et al (2001)	1.6 x 10 ⁻²	0.01	0.21	0.5*	Inoxidable	0.54
Cifuentes (2005)	4.7 x 10 ⁻¹	1.93	0.45	0.37	Cobre	4.9
Nava et al (2006)	1.0 x 10 ⁻³	0.01	0.77	0.5*	Cu/Carbón vítreo	8.00

Como se observa en la Tabla 2.3 existe una gran diferencia entre los valores calculados para las constantes de reacción para la reacción de electrodeposición de cobre. Estas diferencias se deben a las concentraciones empleadas por los diferentes autores, que afectan directamente el valor de la densidad de corriente de intercambio, i_0 . Por otro lado, el tratamiento que se da a la superficie del electrodo afecta también el valor de constante cinética y, finalmente, el método experimental empleado puede conducir a diferentes valores de los parámetros cinéticos, ya que técnicas electroquímicas como la voltamperimetría lineal utilizan valores de densidad de corriente medida a diferentes valores de potencial, cerca y lejos del potencial de electrodo estándar, mientras que la espectroscopia de impedancia eléctrica determina los valores de los parámetros cinéticos en potenciales cercanos al potencial de equilibrio. Además esta técnica se apoya comúnmente en el uso de circuitos eléctricos equivalentes que no representan necesariamente al sistema estudiado.

2.4. Electrodeposición de cadmio.

En relación al electrodeposición de cadmio, Scott y Paton (1993) estudiaron la recuperación de cadmio por electrodeposición en presencia de iones férricos. Estos autores encontraron expresiones cinéticas para las reacciones de electrodeposición de cadmio y para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Debido a la forma en la que los autores presentan dichas expresiones sólo es posible calcular los valores de las corrientes de intercambio de ambas reacciones, los cuales se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Densidades de corriente de intercambio estimadas a partir de las expresiones reportadas por Scott y Paton (1993).

$c_{\text{Cd}^{2+}}$, M	$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, M	$i_{0\text{Cd}}$, mA·cm ⁻²	$i_{0\text{H}_2}$, mA·cm ⁻²	Electrodo empleado
3.48×10^{-3}	0.30	1.92×10^{-1}	602	Cobre

Brennsteiner et al (1997) investigaron la eliminación de cadmio, plomo y níquel en soluciones acuosas, empleando distintas formas de carbono como material de electrodo: carbón vítreo reticulado, nanofibras y fieltro de grafito fueron usados como materiales catódicos. En el caso de la eliminación de cadmio y plomo observaron eficiencias de remoción (a -1.0V/Ag/AgCl) mayores al 90% usando nanofibras de carbono, mientras que para el carbón vítreo las eficiencias reportadas fueron de 50 y 8% y en el caso del fieltro de grafito, de 22 y 97%, respectivamente. Estas diferencias en la cantidad de metales eliminados puede ser explicada en términos del área específica de cada uno de los materiales. Para el caso del fieltro de grafito, los autores reportaron un valor de 0.17 m²/g, para carbón vítreo 0.092 m²/g y para las nanofibras de carbono, 115.3 m²/g; por otro lado, al comparar las eficiencias obtenidas con carbón vítreo y con fieltro de grafito se observan diferencias en la selectividad de cada uno de los materiales. Con respecto al níquel se observaron bajas eficiencias de eliminación, las cuales fueron considerablemente mejoradas al recubrir la superficie de los electrodos con predepósitos de cobre o de mercurio.

Elsherief (2003) estudió el electrodepósito de cadmio con un electrodo de viruta de acero, encontrando que el potencial adecuado para la eliminación de cadmio en una solución ácida de sulfatos (pH=4.8) se ubica entre -1.16 y -1.55 V/ESS. Al realizar experimentos de electrólisis, se observaron aumentos en la eficiencia de remoción (de 20 a 95%) y en la eficiencia de corriente (de 10 a 35%) al incrementar la densidad de corriente aplicada de 250 a 400 μAcm^{-2} , lo que se vio reflejado en menores consumos de energía dentro de la celda. Esto fue debido a que la velocidad de reacción de desprendimiento de hidrógeno es menor sobre el depósito de cadmio, que se forma más rápidamente al aumentar la densidad de corriente aplicada, en comparación con la velocidad a la que ésta se lleva directamente en una superficie de acero.

2.5. Depósito electrolítico en soluciones con varios iones metálicos.

En la mayor parte de los trabajos citados en párrafos anteriores se estudió el electrodepósito en soluciones de un solo ión metálico; sin embargo, en la realidad ocurre que las soluciones a tratar están compuestas por más de una especie metálica en solución. En el caso en el que se desee la recuperación de alguna de las especies en la forma más pura posible, es posible que se requiera de la eliminación de una o más de las especies restantes en etapas previas con el objeto de prevenir el codepósito de la misma durante la recuperación del metal de interés. Por otra parte, la posibilidad de que una o más especies codepositen puede manifestarse en la disminución de la eficiencia del proceso cuando la formación de una aleación no es un proceso deseado.

En la literatura consultada fueron pocos los trabajos sobre el modelado y su verificación experimental tomando en cuenta la presencia de varios iones metálicos que se depositan de manera simultánea.

Entre los trabajos que se comentan en esta sección se encuentra el de Doulakas et al (2000) en el que los autores estudiaron la separación selectiva de Cd(II), Cu(II), Pb(II) y Zn(II) en un medio acuoso de cloruros. Los autores encontraron que incluso al realizar el electrodepósito de la mezcla bajo control potencioestático la formación de aleaciones no pudo ser evitada debido al depósito de algunos metales como impurezas (menores a 1%) a potenciales más positivos en relación a su potencial estándar.

De manera similar Pilone et al (2006) estudiaron el depósito electrolítico de Au, Cu, Pb y Sn en una solución de cloruros. Estos autores propusieron un proceso para recuperar metales provenientes de material de desperdicio eléctrico utilizando en una primera etapa un reactor de lixiviación, y de manera subsecuente un reactor electroquímico para la recuperación de los metales disueltos. A pesar de que estos autores no consiguieron la pureza obtenida por Doulakas et al (2000), predijeron la composición de la aleación electro-extraída como una función del potencial aplicado. Por otro lado, también consiguieron simular el comportamiento de la cinética del electrodepósito de la solución multicomponente usando una cinética del tipo Butler-Volmer considerando en el modelo el efecto de la transferencia de masa.

2.6. Conclusiones de la revisión bibliográfica.

A partir de la revisión bibliográfica se observó el avance alcanzado en las últimas cuatro décadas en el modelado de reactores electroquímicos de electrodos porosos. Se han hecho progresos considerables si se comparan los modelos empleados en un principio, en los que pocos autores dedicaron atención al problema de las distribuciones de potencial y de corriente; los modelos recientes consideran el cambio en los perfiles de concentración y las distribuciones de potencial y densidad de corriente en dos dimensiones para el caso de flujo cruzado. Se encontraron criterios que permiten decidir cuando un reactor de flujo cruzado es superior en comparación con un reactor de flujo en paralelo. De manera general el uso de reactores de flujo en paralelo se recomienda para usos de laboratorio, con bajas conversiones por paso, mientras que el uso de reactores de flujo cruzado es recomendado para aplicaciones de mayor escala, debido a que la caída de potencial ocurre en una dirección perpendicular a la de la corriente eléctrica, lo que permite utilizar reactores que permitan alcanzar conversiones elevadas por paso sin presentar por ello una caída de potencial excesiva.

Por otra parte, el modelamiento de sistemas en los que varios iones metálicos se encuentran presentes es un problema que ha sido dejado de lado y no se ha estudiado con profundidad. Los autores que enfrentaron este problema basaron su modelo en la cinética del compuesto predominante para el cálculo de la distribución de potencial en el sistema estudiado y lo hicieron en un reactor de flujo en paralelo. Para el caso de los reactores en flujo cruzado el problema ha sido planteado pero no resuelto, seguramente debido a la complejidad matemática del problema. Es necesario considerar el caso en el que el comportamiento del sistema esté determinado por todas las especies presentes, especialmente si las concentraciones de los distintos compuestos son del mismo orden de magnitud.

En relación a la revisión que se hizo sobre el electrodeposición de cobre y cadmio se observó que para el caso del cobre, que es un sistema que ha sido estudiado ampliamente, existen diferencias importantes entre los valores reportados para la constante cinética por varios autores. Para el caso del electrodeposición hay una menor cantidad de trabajos en los que se determinen los parámetros cinéticos de la reacción. No obstante, lo anterior indica que no es posible tomar de manera arbitraria valores reportados en la literatura que hayan sido obtenidos en sistemas químicos con concentraciones y materiales de electrodo diferentes a los que se utilizaron en este trabajo. Por lo mismo se requiere determinar experimentalmente

los valores de los coeficientes de transferencia de carga y de la constante cinética para las reacciones de electrodepósito de cobre y cadmio para utilizar estos valores como parámetros necesarios para realizar simulaciones numéricas utilizando el modelo matemático propuesto para la descripción del reactor electroquímico empleado en este trabajo.

2.7. Objetivos.

2.7.1. *Objetivo general.*

Proponer un modelo que describa el comportamiento de un reactor electroquímico con un cátodo con estructura porosa para la remoción de iones metálicos presentes en bajas concentraciones (<200ppm).

2.7.2. *Objetivos particulares.*

- a) Determinar experimentalmente los coeficientes de transferencia de carga y las constantes de reacción de las reacciones heterogéneas de depósito electrolítico de cobre y cadmio, además de la reacción de producción de hidrógeno.
- b) Determinar experimentalmente los coeficientes de dispersión y de transporte de masa en una celda de electrólisis tipo filtro prensa equipada con un electrodo poroso.
- c) Determinar experimentalmente distribuciones de potencial y de depósito metálico en la celda electrolítica para comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los predichos por el modelo del reactor.
- d) Realizar simulaciones numéricas para su comparación con los resultados experimentales.

3. Modelo del reactor.

El reactor que se modela en este trabajo está dividido en dos secciones. En una de ellas se encuentra el electrodo poroso en donde se llevará a cabo el electrodeposición de los iones metálicos. En el otro compartimento se encuentra el contraelectrodo. A través del compartimento del electrodo poroso se hace pasar una solución con los iones metálicos a remover, mientras que en el compartimento anódico se hace fluir una solución similar a la primera pero en ausencia de iones metálicos. Este sistema se muestra esquemáticamente en la Figura 3.1, junto con sus dimensiones en el plano cartesiano.

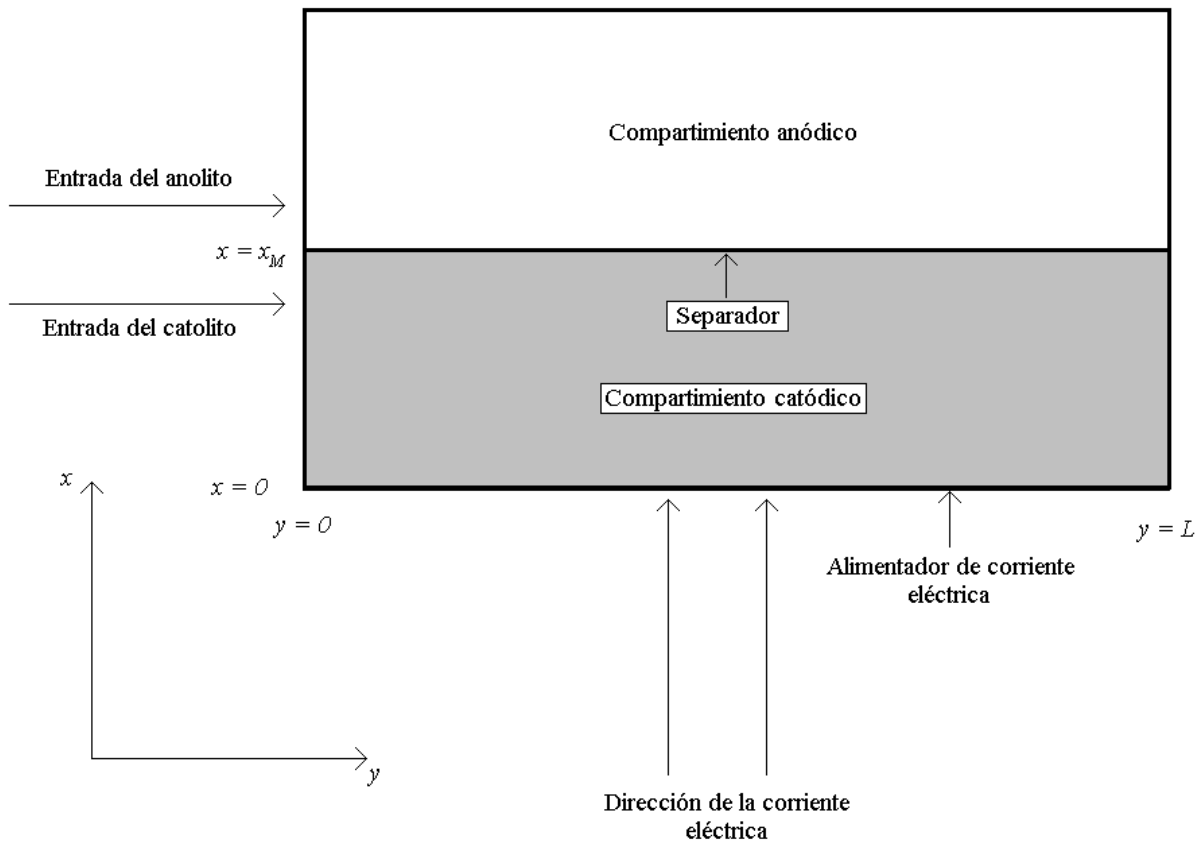


Figura 3.1. Esquema del reactor electroquímico utilizado para la deposición electrolítica de iones metálicos y sus dimensiones en el plano cartesiano.

La configuración propuesta para el reactor de este trabajo es de flujo cruzado, y el modo de operación empleado será galvanostático. De acuerdo a la Figura 3.1, ambos electrolitos se alimentan por $y = 0$ y salen del reactor por $y = L$. El compartimento del cátodo poroso se encuentra entre el alimentador de corriente ($x = 0$) y la membrana que separa ambos compartimentos ($x = x_M$). En el compartimento anódico se ubica el contraelectrodo

en donde ocurre la reacción de evolución de oxígeno, y que no se considera en el modelo de este sistema.

Las ecuaciones que comprenden el modelo de este sistema son demasiado complejas por lo que es necesario hacer una serie de suposiciones que simplifiquen el trabajo matemático; en el apéndice B de este trabajo se derivan las ecuaciones generales del modelo por un lado, y por otro, se justifican las suposiciones que conducen al modelo simplificado del sistema. De manera resumida las suposiciones que se hicieron para este trabajo son:

- a) *Estado pseudo-estacionario.* Los cambios que ocurren en el sistema – como el cambio en las propiedades del electrodo y del electrolito debido al crecimiento de una nueva fase en la superficie del electrodo - son lentos en comparación con el tiempo de residencia del electrolito en el compartimiento del cátodo.
- b) *Operación isotérmica.*
- c) *La ley de Ohm es válida en ambas fases.* La condición de electroneutralidad es válida en el electrolito y la corriente iónica transportada en el electrolito se debe exclusivamente al gradiente de potencial eléctrico en la solución.
- d) Las soluciones de trabajo son diluidas.
- e) *Flujo pistón.* El perfil de velocidad del electrolito dentro del reactor se considera plano y las desviaciones de este comportamiento se toman en cuenta dentro del coeficiente de dispersión axial, D_A .
- f) El electrodo y el electrolito se consideran como dos fases continuas diferentes con propiedades constantes e isotrópicas.

A partir de las suposiciones anteriores la ecuación de continuidad de la especie i puede expresarse como sigue:

$$u \frac{\partial c_i^s}{\partial y} - D_A \frac{\partial^2 c_i^s}{\partial y^2} - Fz_i u_i \nabla (c_i^s \nabla \phi^s) = -\frac{k_m a_e}{\varepsilon} (c_i^s - c_i^e) \quad (3.1)$$

En la ecuación 3.1 el primer término del lado izquierdo de la igualdad corresponde a la variación de la concentración en la dirección del flujo del electrolito debida al transporte convectivo del compuesto i . El segundo término proviene del transporte difusivo/dispersivo

en la dirección axial del sistema. El último término se debe al transporte de especies cargadas como consecuencia de la presencia del campo eléctrico. Finalmente, el término que se encuentra en el lado derecho de la igualdad corresponde al transporte interfacial entre la solución y el electrodo poroso.

En relación a las condiciones de frontera de la ecuación 3.1, la primera de ellas (ecuación 3.1a) se refiere a la concentración del compuesto i a la entrada del sistema; la segunda condición de frontera (ecuación 3.1b) surge de la solución de un balance diferencial alrededor de la frontera en $y = L$ y de considerar que la concentración en ese mismo punto es continua a la izquierda y a la derecha de dicha frontera. La tercera condición de frontera (3.1c) considera que las reacciones de electrodeposición y de desprendimiento de hidrógeno pueden llevarse a cabo en el alimentador de corriente. Normalmente esta frontera se considera como si fuera una placa impermeable a las especies electroactivas por lo que se utiliza una ecuación igual a la ecuación 3.1d pero para $x = 0$. Se hicieron simulaciones numéricas para ambos casos y no se observaron diferencias apreciables en los resultados teóricos, muy probablemente debido a la diferencia entre el área de reacción disponible por parte del alimentador de corriente (64 cm^2) en comparación con el área de reacción disponible en el electrodo poroso (2880 cm^2)

La cuarta condición de frontera (ecuación 3.1d), indican que no hay flujo de la especie i a través de esa frontera.

$$c_i \Big|_{y=0} = c_{i0} \quad (3.1a)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0 \quad (3.1b)$$

$$N_i^s \Big|_{x=0} = \frac{i_i}{nF} \quad (3.1c)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=x_M} = 0 \quad (3.1d)$$

La ecuación 3.2 corresponde a un balance de materia en la fase del electrodo, y se requiere para calcular la concentración de la especie i en esta misma fase. El término del lado izquierdo representa la velocidad de consumo de la especie i como consecuencia de la

reacción electroquímica en la superficie del electrodo, mientras que el término del lado derecho corresponde a la velocidad de transporte interfacial entre ambas fases.

$$v_i a_e r_i^e = -k_m a_e (c_i^s - c_i^e) \quad (3.2)$$

La ecuación 3.3 representa un balance de cargas en el electrolito, y las ecuaciones 3.4 y 3.5 corresponden a la ley de Ohm aplicada al electrodo y al electrolito, respectivamente. Estas ecuaciones indican, en el caso del electrodo, que el movimiento de la corriente eléctrica se debe sólo al movimiento de electrones, mientras que en el caso del electrolito, la ley de Ohm indica que el transporte de carga se debe principalmente al movimiento de las especies iónicas en la solución en respuesta a la presencia de un campo eléctrico.

$$\nabla \cdot i^s = -\sum_{i=1}^n \frac{Fz_i k_m a_e}{\varepsilon} (c_i^s - c_i^e) \quad (3.3)$$

$$i^e = -\chi^e \nabla \phi^e \quad (3.4)$$

$$i^s = -\chi^s \nabla \phi^s \quad (3.5)$$

Por otra parte, para el caso de un electrodo poroso, la siguiente condición de electroneutralidad debe satisfacerse:

$$\nabla \cdot i^s + \nabla \cdot i^e = \nabla \cdot (i^s + i^e) = 0 \quad (3.6)$$

Las ecuaciones 3.7 y 3.8 corresponden a las condiciones de frontera para las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5 en la dirección axial del reactor, e indican que la entrada y salida del reactor sostienen al electrodo con material aislante por lo que no hay flujo de corriente eléctrica a través de ambas fronteras. En el caso de la dirección lateral, en $x = 0$, las ecuaciones 3.9 y 3.10 indican que en el alimentador de corriente la corriente eléctrica se transporta sólo a través del electrodo, mientras que en $x = x_M$ las ecuaciones 3.11 y 3.12 implican que la corriente eléctrica en el separador se transporta a través del electrolito debido al movimiento de especies cargadas; de esta manera la corriente eléctrica aplicada se utiliza como condición de frontera, en lugar de basarse en la suposición de una superficie equipotencial en $x = x_M$.

$$i^s \Big|_{y=0} = i^s \Big|_{y=L} = 0 \quad (3.7a)$$

$$\frac{\partial \phi^s}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{\partial \phi^s}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0 \quad (3.7b)$$

$$i^e \Big|_{y=0} = i^e \Big|_{y=L} = 0 \quad (3.8a)$$

$$\frac{\partial \phi^e}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{\partial \phi^e}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0 \quad (3.8b)$$

$$i^s \Big|_{x=0} = 0 \quad (3.9)$$

$$i^e \Big|_{x=0} = i \quad (3.10)$$

$$i^s \Big|_{x=x_M} = i \quad (3.11)$$

$$i^e \Big|_{x=x_M} = 0 \quad (3.12)$$

En relación a la densidad de corriente faradaica, i^F , generada por la transferencia de carga que ocurre en la interfase, ésta se debe a la contribución de todas las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del electrodo y que corresponden a las reacciones consideradas de electrodeposición de cobre (i_{Cu}) y de cadmio (i_{Cd}), junto con la reacción de desprendimiento de hidrógeno (i_{H_2}):

$$i^F = i_{Cu} + i_{Cd} + i_{H_2} \quad (3.13)$$

Dicha corriente proveniente de la transferencia de carga en la superficie del electrodo está directamente relacionada con la densidad de corriente en la solución, i^s , de acuerdo a las ecuaciones 3.2 y 3.3, las cuales muestran la relación existente entre la corriente iónica (i^s) y la faradaica (i^F).

Finalmente es conveniente dar algunos detalles referentes a la forma de la expresión para la cinética de las reacciones de electrodeposición. Si la velocidad de reacción se expresa como una cinética del tipo Butler-Volmer, entonces:

$$r_i^e = \frac{i_i}{n_i F} = \bar{k}_i c_i^e \left[\exp\left(\frac{\alpha_{Ai} F}{RT} \eta_i\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{Ci} F}{RT} \eta_i\right) \right] \quad (3.14)$$

En la ecuación 3.14 el sobrepotencial, η_i , está dado por la siguiente expresión:

$$\eta_i = \phi^e - \phi^s - E_i^{eq} = E - E_i^{eq} \quad (3.15)$$

en donde el potencial de equilibrio del compuesto i , E_i^{eq} , se determina a partir de la ecuación de Nernst:

$$E_i^{eq} = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{Oi}}{a_{Ri}}\right) \quad (3.16)$$

que en el caso de soluciones diluidas las actividades del par redox pueden reemplazarse por los valores de las concentraciones de ambas especies:

$$E_i^{eq} = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_{Oi}}{c_{Ri}}\right) \quad (3.17)$$

En relación al método numérico utilizado para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales que constituye el modelo del reactor electroquímico de este trabajo se decidió resolver el sistema de ecuaciones de la siguiente manera. El término de acumulación se conservó en las ecuaciones diferenciales parciales del modelo, dicho sistema de ecuaciones se adimensionalizó. Posteriormente se aplicó el método de colocación ortogonal en las dos variables espaciales [Villadsen y Stewart (1967), Villadsen (1972 y 1980)], con lo que se generó un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias en el tiempo, que se resolvieron como un problema de valor inicial. En el apéndice C de este trabajo se comenta con más detalle el método de solución propuesto.

4. Metodología experimental

En este capítulo se describe la metodología experimental empleada para la obtención de los parámetros cinéticos y de transporte necesarios para el modelo del reactor electroquímico utilizado, junto con la metodología de trabajo usada para realizar las pruebas de electrólisis y la medición de las distribuciones de potencial y de corriente.

Los parámetros cinéticos de las reacciones de electrodeposición de los iones metálicos de cobre y cadmio, así como de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, se obtuvieron por cronoamperimetría (CA) en una celda de microelectrólisis, utilizando un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo. Para determinar los parámetros de transporte del reactor se utilizó un reactor tipo filtro prensa (FM01-LC). Para la obtención de los coeficientes de dispersión, se realizaron estudios de distribución de tiempos de residencia (DTR), mientras que para la determinación del coeficiente global de transferencia de masa, se realizaron experimentos de CA en el mismo reactor. Finalmente, para verificar la validez del modelo propuesto se hicieron pruebas en una celda de electrólisis de flujo cruzado y se realizaron mediciones de concentración a la entrada y salida del reactor por medio de absorción atómica, así como de potencial de electrodo durante los experimentos de electrólisis, junto con mediciones de distribuciones de corriente, o más precisamente, de densidad de depósito metálico, por medio de tomografía digital y de absorción atómica.

4.1. Estudios de microelectrólisis.

4.1.1. Cronoamperimetría, CA.

Los experimentos de CA se hicieron con un potencióstato PAR 273 y se empleó una celda de microelectrólisis de tres electrodos de 80 ml. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo, como electrodo de referencia un electrodo de sulfato mercurioso saturado (ESS), y como electrodo auxiliar, una barra cilíndrica de grafito. El área geométrica del electrodo de trabajo fue de 0.196 cm^2 . Antes de cada experimento, el electrodo de disco rotatorio se recubrió con una capa metálica de la especie correspondiente

al ión metálico de la solución a estudiar (cobre o cadmio); además las soluciones se burbujearon con nitrógeno para remover el oxígeno disuelto antes de cada experimento.

Las soluciones utilizadas para la determinación de las constantes de velocidad de reacción, k_i , y los coeficientes de transferencia de carga catódicos, α_C , se prepararon con 100 ppm del ión metálico a estudiar, se ajustaron a $\text{pH} = 2$ con H_2SO_4 , y se agregó Na_2SO_4 con una concentración 0.5 M como electrolito soporte. La velocidad de agitación se varió entre 100 y 2600 rpm para distinguir la zona de control cinético de las zonas de control mixto y de control por transferencia de masa. Se aplicaron pulsos de potencial cada 50 mV desde el potencial de equilibrio de cada especie, hasta -1.30 V/ESS. Para construir las curvas I-E se utilizaron los valores de la corriente muestreada a un tiempo de 3 segundos.

4.2. Estudios en la celda de electrólisis.

El reactor electroquímico empleado en este trabajo fue un reactor de tipo filtro prensa, FM01-LC, y para llevar a cabo las reacciones de electrodeposición como cátodo se utilizó un electrodo de carbón vítreo reticulado (CVR) de 40 poros por pulgada debido a su área específica, elevada conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y facilidad de manejo (Cowlard y Lewis, 1967; Friedrich et al, 2004). El electrodo de CVR se fijó a un alimentador de corriente de acero inoxidable utilizando como pegamento una suspensión de carbono conductivo. Las dimensiones y características del electrodo de CVR se enlistan en la Tabla 4.1.

Para el caso del ánodo se preparó un electrocatalizador de iridio soportado sobre mallas de titanio (ECP_16). La preparación de este material se describe a detalle en (López (2007). El ánodo se fijó a una placa de acero inoxidable utilizando tornillos de titanio que siguieron el mismo tratamiento que el recibido por las mallas de titanio utilizadas como material anódico.

Como separador de los compartimentos catódico y anódico se utilizó una membrana Neosepta AMX permeable al paso de aniones previamente acondicionada con ácido sulfúrico.

Tabla 4.1. Dimensiones y propiedades del electrodo de trabajo.

Longitud (L), cm	16
Anchura (x_M), cm	1.25
Profundidad, cm	4
Porosidad, $\text{cm}^3/\text{cm}^3_T$	0.97 ¹
Área específica, cm^2/cm^3	36 ¹
Conductividad eléctrica, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	200 ¹

4.2.1. Determinación de los coeficientes de dispersión.

Para determinar los coeficientes de dispersión axial se hicieron experimentos de distribuciones de tiempos de residencia (DTR). Para ello se utilizó la celda FM01-LC que se muestra en la Figura 4.1. El electrodo de CVR se colocó dentro de un distribuidor de flujo construido en polipropileno. El sistema experimental utilizado se muestra en la Figura 4.2.

Una vez armado el sistema experimental se hizo fluir agua desionizada a través del compartimento del electrodo poroso a distintos flujos volumétricos ($0.1 - 2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Posteriormente se inyectó un pulso de azul de dextrana (20000 ppm) a la entrada del sistema y se hicieron mediciones de la concentración del trazador en la corriente de salida de la celda por medio de un espectrofotómetro de luz visible en línea (modelo Cary 50 con lámpara de Xenon) conectado a la salida del reactor.

Los coeficientes de dispersión axial se estimaron a partir del siguiente modelo:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial y} = D_A \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \tag{4.1}$$

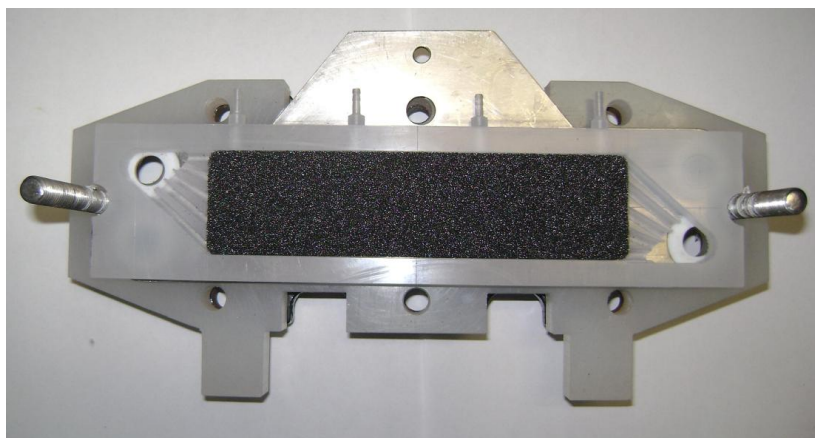


Figura 4.1. Celda de electrólisis tipo FM01-LC.

¹ Valores reportados por el fabricante.

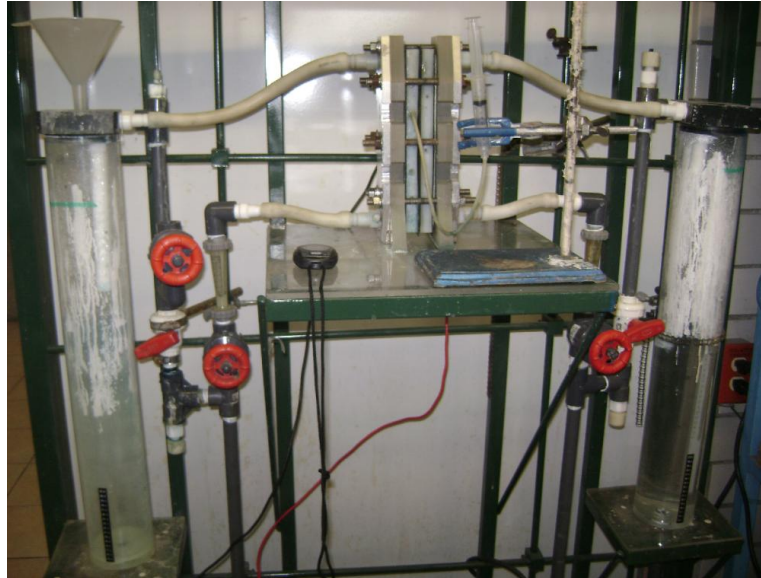


Figura 4.2. Sistema experimental empleado para determinar los coeficientes de dispersión y de transferencia de masa.

Tabla 4.2. Concentraciones empleadas en la determinación de los coeficientes de transferencia de masa.

Especie	Concentración, M
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	0.005
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.025
Na_2SO_4	0.500

4.2.2. Determinación del coeficiente de transferencia de masa.

Se determinaron los coeficientes de transferencia de masa en la misma celda de electrólisis mostrado en la Figura 4.1. Para ello se hicieron experimentos de corriente muestreada en los que se usó la reacción de reducción del ion ferricianuro a ion ferrocianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$); como electrolito soporte se utilizó Na_2SO_4 . Las concentraciones utilizadas en el experimento se muestran en la Tabla 4.2.

Se hizo pasar la solución preparada por el reactor a distintos flujos volumétricos y se aplicaron distintos potenciales (-250 a -900 mV/ESS) en el electrodo poroso utilizando un potenciostato PAR VMP3. La respuesta de la corriente eléctrica al potencial impuesto se midió durante 20 segundos. A partir de las mediciones de corriente eléctrica se construyeron curvas *I-E* a partir de las cuales se obtuvieron los valores de corriente límite.

En condiciones de corriente límite la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo es despreciable, por lo que cualquier cambio en la magnitud de la corriente eléctrica medida se deberá a un cambio en la velocidad de transferencia de masa, y por lo tanto, en la magnitud del coeficiente de transferencia de masa. Así, a partir de los valores medidos de corriente en la región de control por transferencia de masa a distintos flujos se obtuvo una correlación del tipo $Sh = a Re^b Sc^c$ para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa en distintas condiciones de flujo. En condiciones de corriente límite el coeficiente de transferencia de masa se relaciona con el valor de la corriente por medio de la siguiente expresión:

$$j_L = nFk_m a_e c \quad (4.1)$$

Es importante mencionar que esta metodología experimental es la que se utiliza normalmente en la literatura para estimar los coeficientes de transferencia de masa [Pletcher et al (1991), Brown et al (1994), Podlaha y Fenton (1995) y Soltan et al (2003)].

4.2.3. Pruebas de electrólisis.

Las pruebas de electrólisis se realizaron operando el reactor en modo galvanostático, utilizando soluciones de cobre y cadmio. Las condiciones de los experimentos se seleccionaron con base en los resultados de las simulaciones del modelo con el objetivo de verificar la validez del mismo bajo distintas condiciones de operación. Se realizaron mediciones de concentración de cobre y cadmio a la entrada y salida del reactor por medio de espectrometría de absorción atómica. De la misma manera se realizaron mediciones de potencial de electrodo en diferentes puntos en la dirección longitudinal de la celda. La duración de cada electrólisis fue de 20 minutos, con un flujo volumétrico de $0.15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para medir las distribuciones de potencial en el cátodo se utilizaron soluciones ácidas (pH = 2) de sulfato de cobre (200ppm), utilizando como electrolito soporte sulfato de sodio (0.5M). La solución empleada en el ánodo fue similar a la anterior sin la presencia del sulfato de cobre.

Como cátodo se utilizó un electrodo de carbón vítreo reticulado con una porosidad de

40 ppi, como alimentador de corriente se utilizó una placa plana de acero inoxidable y como ánodo se utilizaron mallas de titanio. Se utilizó una membrana aniónica, previamente activada con ácido sulfúrico, como separador de los compartimientos.

Ambas soluciones se hicieron pasar por los diferentes compartimientos durante 10 minutos para permitir que se estableciera el régimen hidrodinámico en la celda de electrólisis. Una vez alcanzado el estado estacionario se alimentó la corriente eléctrica al sistema y se comenzó con las mediciones de potencial durante la electrólisis para la recuperación de cobre metálico.

Para las mediciones de potencial de electrodo se utilizaron electrodos de sulfatos saturados (ESS) como electrodos de referencia, conectados al reactor por medio de cuatro mangueras de plástico localizadas en distintos puntos a lo largo de la dirección del flujo del electrolito (dirección axial). Una vez comenzada la electrólisis, se midió el potencial en cada boquilla hasta que el valor del mismo se mantuvo constante. Para medir las distribuciones de potencial en el cátodo se utilizaron soluciones ácidas ($\text{pH} = 2$) de sulfato de cobre (200ppm), empleando como electrolito soporte el sulfato de sodio (0.5M). La solución empleada en el ánodo fue similar a la anterior sin la presencia del sulfato de cobre.

4.2.4. Tomografía digital

Para la determinación de la distribución de densidad metálica del depósito electrolítico, después de los experimentos en la celda de electrólisis, los electrodos se lavaron con agua y se secaron para posteriormente llevarlos a un tomógrafo digital marca Siemens, facilitado por el Instituto Nacional de Enfermedades Respiratorias (I.N.E.R.).

Los parámetros de la técnica radiológica fueron los utilizados para estudios en pechos de niños: 120kV y 30mA·s. Con estos parámetros se obtuvo una resolución espacial de 800 μm . Los cortes tomográficos se hicieron con un espaciamiento de 10mm.

Para la obtención de las distribuciones de densidad de cada uno de los electrodos estudiados se hizo un análisis de densitometría. Para el procesamiento de las imágenes se utilizó el programa Osirix, que permite obtener la intensidad de cada uno de los píxeles en una determinada región de interés en cada uno de los cortes de los electrodos. La intensidad

de los píxeles en este caso se midió en unidades Hounsfield, que a su vez permiten calcular la densidad correspondiente a cada uno de ellos. Esta densidad, sin embargo, corresponde a la densidad promedio del píxel, en donde es posible encontrar los siguientes compuestos: aire, cabrón vítreo, cobre y cadmio, por lo que las distribuciones que se reportan en la sección de resultados corresponden a distribuciones de densidad metálica.

4.2.5. Absorción atómica.

Para corroborar las distribuciones de densidad metálica obtenidas por medio de las imágenes de los cortes tomográficos los electrodos se dividieron en 7 partes de igual longitud para determinar el contenido metálico en cada sección. Cada segmento se trituró para posteriormente colocarlo en 200 mL de una solución 50% HNO_3 – 50% HCl (porcentajes en volumen) calentada a 350 °C para disolver y concentrar el contenido metálico de cada muestra. Las soluciones se calentaron y agitaron hasta haber evaporado 150 mL de la solución inicial. El volumen restante se pasó y aforó con agua desionizada en un matraz aforado de 100 mL. Las soluciones se analizaron para cobre y cadmio por medio de espectroscopía de absorción atómica.

5. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados experimentales que permitieron obtener los parámetros cinéticos y de transporte necesarios para la simulación del sistema empleando el modelo que se presentó en el capítulo 3. Posteriormente se presentan los resultados de las simulaciones y la comparación de los mismos con las mediciones hechas en la celda de electrólisis.

5.1. Obtención de parámetros cinéticos.

En esta sección se muestran los resultados de VL y CA, así como los valores estimados para los parámetros cinéticos de las reacciones de electrodeposición de cobre y de cadmio, así como de la producción de hidrógeno.

Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran cronoamperogramas para las reacciones de electrodeposición de cobre y cadmio, respectivamente. En cada una de estas figuras se muestran algunos cronoamperogramas representativos, a diferentes potenciales aplicados. Como se aprecia en ambas figuras todas las curvas muestran un máximo en la corriente muestreada a tiempos de muestreo menores a 0.11 segundos. Este comportamiento observado es típico de sistemas en los que ocurre un depósito metálico sobre un cátodo y puede describirse por diferentes modelos [Paunovic (1998) y Greef (1993)].

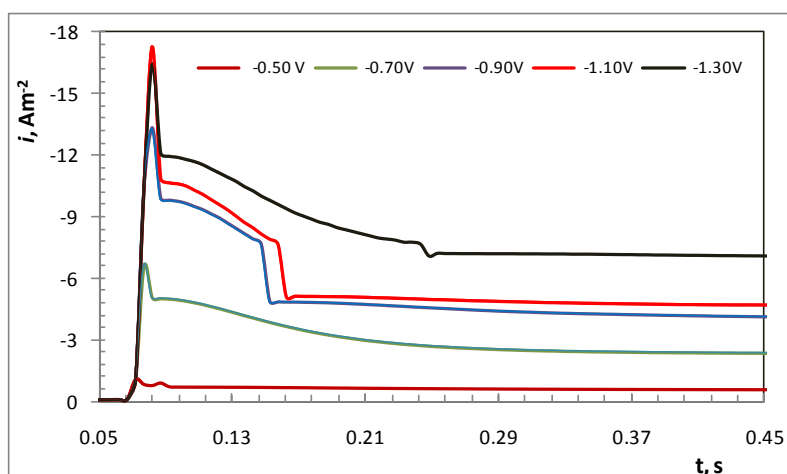


Figura 5.1. Cronoamperogramas para el electrodeposición de Cu^{++} (100 ppm) sobre un electrodo de carbón vítreo cubierto con un depósito de cobre. $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 2$, 2600 rpm.

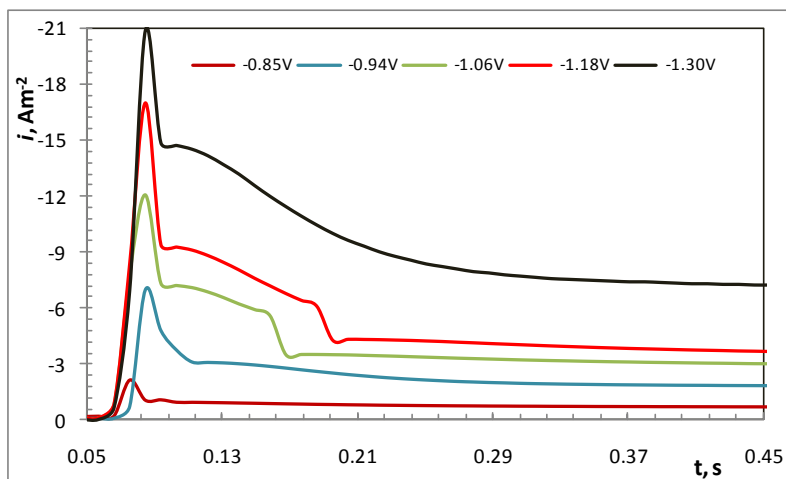


Figura 5.2. Cronoamperogramas para el electrodeposito de Cd^{++} (100 ppm) sobre un electrodo de carbon vtreo cubierto con un deposito de cadmio. 0.5 M Na_2SO_4 , pH = 2, 2600 rpm.

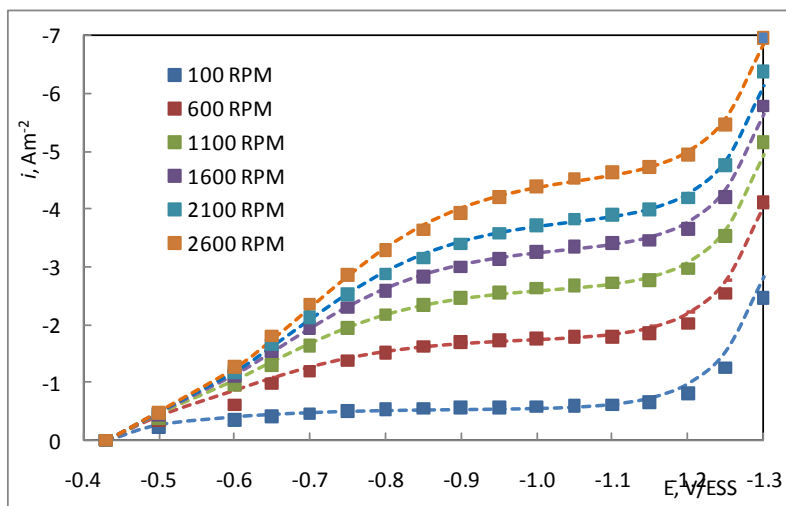


Figura 5.3. Curvas de corriente muestreada y voltamperimetria para el electrodeposito de cobre. 100 ppm Cu^{++} , 0.5 M Na_2SO_4 , pH = 2. (■) Valores experimentales y (---) Curvas ajustadas.

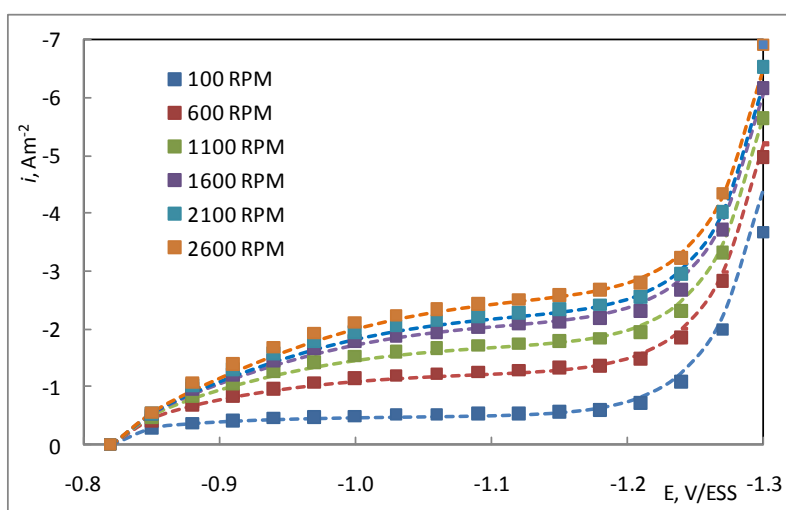


Figura 5.4. Curvas de corriente muestreada y Voltamperimetria el electrodeposito de cadmio. 100 ppm Cd^{++} , 0.5 M Na_2SO_4 , pH = 2. (■) Valores experimentales y (---) Curvas ajustadas.

A partir de los valores obtenidos de figuras similares a las Figuras 5.1 y 5.2, se construyeron curvas de polarización para cada una de las reacciones de electrodepósito a diferentes velocidades de agitación. Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran dichas curvas junto con sus respectivos ajuste teóricos.

En la Figura 5.3 se aprecian tres regiones que corresponden al control por transferencia de carga, entre -0.43 y -0.49 V/ESS, una zona de control mixto que depende de la velocidad de agitación del experimento pero que podría ubicarse en el intervalo de potenciales entre -0.49 y -0.93 V/ESS, y la región de control por transferencia de masa, entre -0.93 y -1.14 V/ESS. A potenciales más negativos la reacción secundaria de desprendimiento de hidrógeno comienza a adquirir importancia.

En el caso de la Figura 5.4, correspondiente al electrodepósito de cadmio, se aprecian las mismas regiones que en el caso de la Figura 5.3 pero a diferentes potenciales. La zona de control por transferencia de carga se localiza entre -0.82 y -0.87 V/ESS, la zona de control mixto, aproximadamente en el intervalo de -0.87 a -1.05 V/ESS y la zona de control por transferencia de masa, entre -1.05 y -1.15 V/ESS. Al igual que en la Figura 5.3, a potenciales más negativos ocurre la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

Para la obtención de los parámetros cinéticos de cada una de las reacciones de electrodepósito se utilizó la siguiente expresión cinética que incorpora la contribución de las reacciones electroquímicas así como la velocidad de transferencia de masa en una sola ecuación:

$$i_i = \left[(i_{ki})^{-1} + (i_{Li})^{-1} \right]^{-1} + i_{H_2} \quad (5.1)$$

En la ecuación 5.1 i_i los términos entre corchetes corresponden a la reacción de electrodepósito del compuesto i , y corresponden a una densidad de corriente que considera tanto la resistencia a la transferencia de carga (i_{ki}^{-1}) como la resistencia a la transferencia de masa (i_{Li}^{-1}), además de la a la densidad de corriente debida a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (i_{H_2}). Dichas expresiones están dadas por las ecuaciones 5.2, a 5.5.

$$i_k = i_{0i} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{Ai} F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{Ci} F}{RT} \eta\right) \right] \quad (5.2)$$

$$i_{0i} = z_i F c_i k_i \quad (5.3)$$

$$i_L = z F c_\infty k_m \quad (5.4)$$

$$i_k = i_{0H_2} \left[-\exp\left(-\frac{\alpha_C F}{RT} \eta\right) \right] \quad (5.5)$$

Los parámetros cinéticos que se determinaron a partir de las ecuaciones 5.2 a 5.5 fueron los coeficientes de transferencia de carga catódicos, α_C , y las constantes de velocidad de reacción, k_i (los coeficientes de transferencia de carga anódicos se consideraron igual a 0.5, al igual que el coeficiente de transferencia de carga catódico para la reacción de desprendimiento de hidrógeno). Para ello se realizó un ajuste no lineal de los datos experimentales utilizando la subrutina *nlinfit* incluida en el programa de MATLAB, la cual emplea el algoritmo de Gauss-Newton para resolver problemas no lineales de mínimos cuadrados. Las curvas ajustadas se muestran también en las Figuras 5.3 y 5.4 y como se puede observar los datos experimentales se ajustan correctamente empleando los parámetros experimentales.

Tabla 5.1. Parámetros cinéticos estimados a partir de los datos de la Figura 5.3.

*Valor tomado de Reid y Allan (1987)

Autores	$c_{Cu^{2+}}$, M	$c_{H_2SO_4}$, M	i_0 , mA·cm ⁻²	α_c	Electrodo empleado	k , x 10 ⁶ cm·s ⁻¹
Mattson et al (1959)	1.0 x 10 ⁰	1.00	0.7 - 26.8	0.49	Cobre	3.6 - 139
Milora et al (1973)	1.0 x 10 ⁻¹	1.00	1.09	0.35	Platino	56.5
Cabán et al (1977)	1.0 x 10 ⁻²	0.2 a 2	5.51	0.39	Cu/Platino	2854.9
Reid y Allan (1987)	5.0 x 10 ⁻¹	1.00	0.11	0.5	Cu/Platino	1.1
Bortes et al (1997)	1.0 x 10 ⁻¹	0.01	2.00	0.175	Cobre Cu/Acero	103.6
Nava et al (2001)	1.6 x 10 ⁻²	0.01	0.21	0.5*	Inoxidable	0.54
Cifuentes (2005)	4.7 x 10 ⁻¹	1.93	0.45	0.37	Cobre	4.9
Nava et al (2006)	1.0 x 10 ⁻³	0.01	0.77	0.5*	Cu/Carbón vítreo	8.00
Este trabajo	1.6 x 10 ⁻³	0.01	0.03	0.25	Cu/Carbón vítreo	109.9

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos estimados a partir de los datos de la Figura 5.4.

Autor	$c_{Cd^{2+}}$, M	$c_{H_2SO_4}$, M	i_{0Cd} , mA·cm ⁻²	i_{0H_2} , mA·cm ⁻²	α_{cCd}	Electrodo empleado
Scott y Paton (1993)	3.48 x 10 ⁻³	0.30	1.92 x 10 ⁻¹	602	-	Cobre
Este trabajo	8.71 x 10 ⁻⁴	0.01	7.58 x 10 ⁻²	9.24 x 10 ⁻¹	0.35	Cd/Carbón vítreo

Los datos obtenidos a partir de tales ajustes para la reacción de electrodeposición de cobre se reportan en la Tabla 5.1 junto con los valores obtenidos para las densidades de corriente de intercambio (i_0) reportadas por otros autores. Por su parte la Tabla 5.2 muestra los valores obtenidos para el coeficiente de transferencia de carga catódico y las corrientes de intercambio de las reacciones de electrodeposición de cadmio y de desprendimiento de hidrógeno, junto con datos reportados por Scott y Paton (1993).

Como se puede observar en la Tabla 5.1 se observan diferencias de órdenes de magnitud entre los valores obtenidos por diferentes autores para los valores calculados de las corrientes de intercambio y, consecuentemente, en las constantes de reacción. Dichas diferencias se pueden atribuir a diferentes factores. Entre ellos se encuentran el material utilizado como cátodo y las concentraciones empleadas en las soluciones experimentales. Un factor más puede atribuirse al método experimental utilizado para la determinación de dichos parámetros. En el caso de la Tabla 5.2 se observan valores similares para las corrientes de intercambio para la reacción de electrodeposición de cadmio, debido a que las concentraciones empleadas en ambos trabajos se encuentran en el mismo orden de magnitud, a pesar de haber utilizado diferentes materiales como electrodo de trabajo en cada caso. Para el caso de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, los valores reportados en la Tabla 5.2 difieren en casi tres órdenes de magnitud, lo cual puede deberse en gran parte a la diferencia en las concentraciones de ácido sulfúrico utilizadas en cada estudio y a que el material del electrodo fue diferente en cada caso. Por otro lado, en la Tabla 5.2 no se presentan los valores de los coeficientes de transferencia de carga para el trabajo de Scott y Paton (1993) debido a la forma en la que los autores presentan la expresión cinética obtenida para cada una de las reacciones consideradas en su estudio. Más aún, los autores no especificaron las unidades empleadas para los valores de las concentraciones del cadmio y el hidrógeno; las unidades consideradas para el cálculo de los valores estimados a través de las expresiones cinéticas obtenidas por los autores fueron $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

5.2. Obtención de parámetros de transporte en la celda

5.2.1 Distribuciones de tiempos de residencia (DTR).

La Figura 5.5 muestra las curvas experimentales de DTR graficadas contra el tiempo adimensional. Se realizaron pruebas a flujos de 0.1, 0.4, 0.8 y 1.0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($Re = 45, 181, 363$)

y 454, respectivamente), midiendo en línea la concentración del trazador a la salida del reactor. De manera general se observa como el valor medio de las curvas aparece a tiempos menores del tiempo medio de residencia adimensional ($\theta = 1$), señal de que existen zonas estancadas en el sistema, lo cual se hace más evidente con un flujo de $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Por otra parte, las curvas correspondientes a 0.1 y $0.4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ muestran dobles picos lo que indica la presencia de una canalización en el reactor que da lugar a zonas de flujo rápido y zonas de flujo lento. Este efecto disminuye cuando se incrementa el flujo. Es interesante señalar el comportamiento diferente de la DTR correspondiente a un flujo de $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ya que el máximo de la curva se desplaza a un tiempo adimensional igual a 0.74 mientras que en el resto de las curvas el máximo se localiza en tiempos adimensionales mayores a 0.9 en todos los casos.

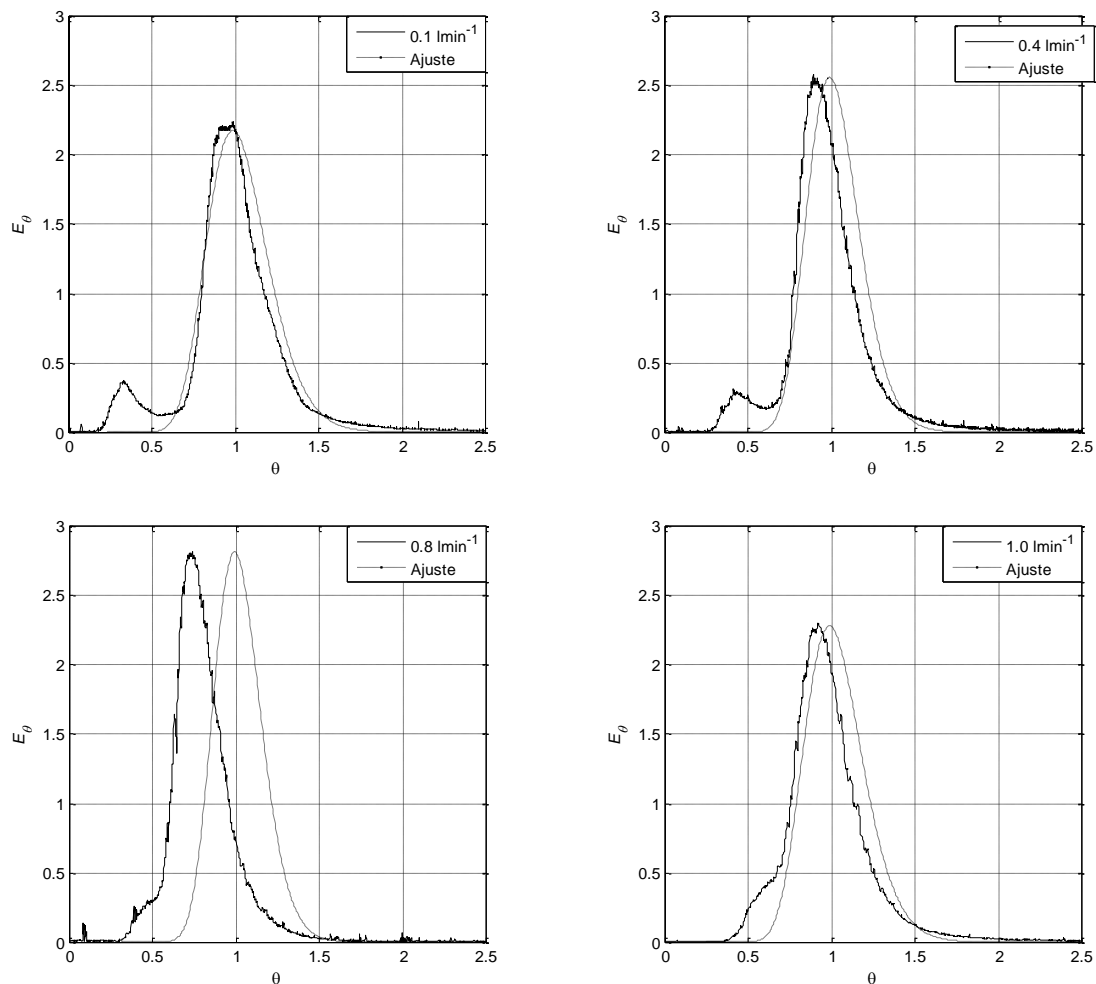


Figura 5.7. DTR experimentales (líneas continuas) y teóricas (líneas segmentadas) obtenidas a partir de la ecuación 5.4.

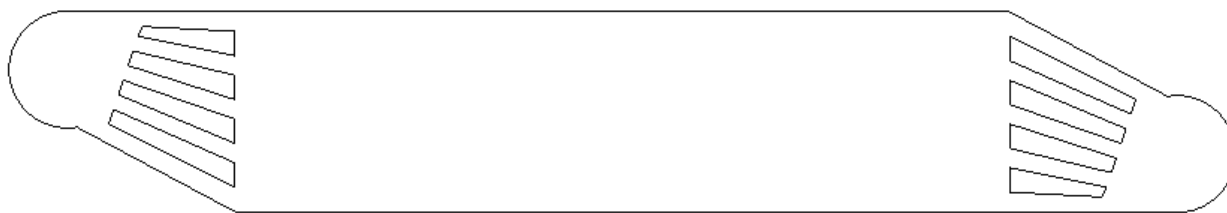


Figura 5.6. Distribuidor utilizado en la celda de electrólisis FM01.

Este tipo de anomalías en el patrón de flujo del reactor pueden atribuirse al diseño asimétrico del distribuidor de flujo empleado, el cual se muestra de manera esquemática en la Figura 5.6 en donde se observa como al entrar el fluido al sistema por cualquiera de los extremos del distribuidor, éste se encuentra con cinco caminos de diferente longitud que conducen al espacio en donde se coloca el electrodo, esta situación se presenta también a la salida del reactor. Este diseño da lugar a zonas de alta y baja velocidad, lo que genera los dos picos que aparecen en las DTR que se muestran en la Figura 5.5. Estas zonas de alta y baja velocidad fueron observadas de manera teórica por Vázquez et al (2010).

La Figura 5.5 también muestra las curvas ajustados a los datos experimentales a partir de la solución de la ecuación 5.6 junto con sus condiciones de frontera (ecuaciones 5.7 y 5.8), las cuales corresponden a condiciones de recipiente abierto.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} + \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \quad (5.6)$$

$$\text{En } Y = 0 \quad -\frac{1}{Pe} \frac{\partial C}{\partial Y} + C = 1 \quad (5.7)$$

$$\text{En } Y = 1 \quad \frac{\partial C}{\partial Y} = 0 \quad (5.8)$$

La solución a la ecuación 5.6 es la siguiente (Fogler, 2001; Levenspiel, 2009):

$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\theta/Pe}} \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta/Pe}\right] \quad (5.9)$$

En donde se utilizaron las siguientes variables y números adimensionales:

$$C = \frac{c}{c_0} \quad \theta = \frac{tu}{L} \quad Y = \frac{y}{L} \quad Pe = \frac{uL}{D_A}$$

En relación a la Figura 5.5 se observa que el modelo de dispersión ajusta relativamente bien para los flujos de 1.0, 0.4 y 0.1 L·min⁻¹, mientras que para un flujo de 0.8 L·min⁻¹ el desplazamiento de la DTR experimental hacia tiempos menores conlleva a que la curva teórica no ajuste bien como en el caso de los otros flujos, ya que el modelo no considera la presencia de posibles zonas estancadas en el compartimento del electrodo poroso ni la presencia de zonas flujo preferencial ocasionadas por la geometría del distribuidor. Este tipo de comportamiento fue observado recientemente por Rivera et al (2010) quienes realizaron estudios de DTR en un reactor tipo FM01-LC como el utilizado en este trabajo, pero utilizando mallas de titanio en lugar de un electrodo de CVR. Los autores encontraron que al dejar un espacio vacío entre el electrodo y el distribuidor de flujo las curvas experimentales de las DTR presentaban el máximo de la curva a tiempos de residencias menores al tiempo esperado, la Figura 5.7 muestra las curvas experimentales obtenidas por estos autores junto con el ajuste hecho con dos modelos diferentes, el modelo de dispersión axial (ADM) el cual se utilizó en este trabajo para el cálculo de los coeficientes de dispersión, y el modelo de dispersión con intercambio de materia (PDE).

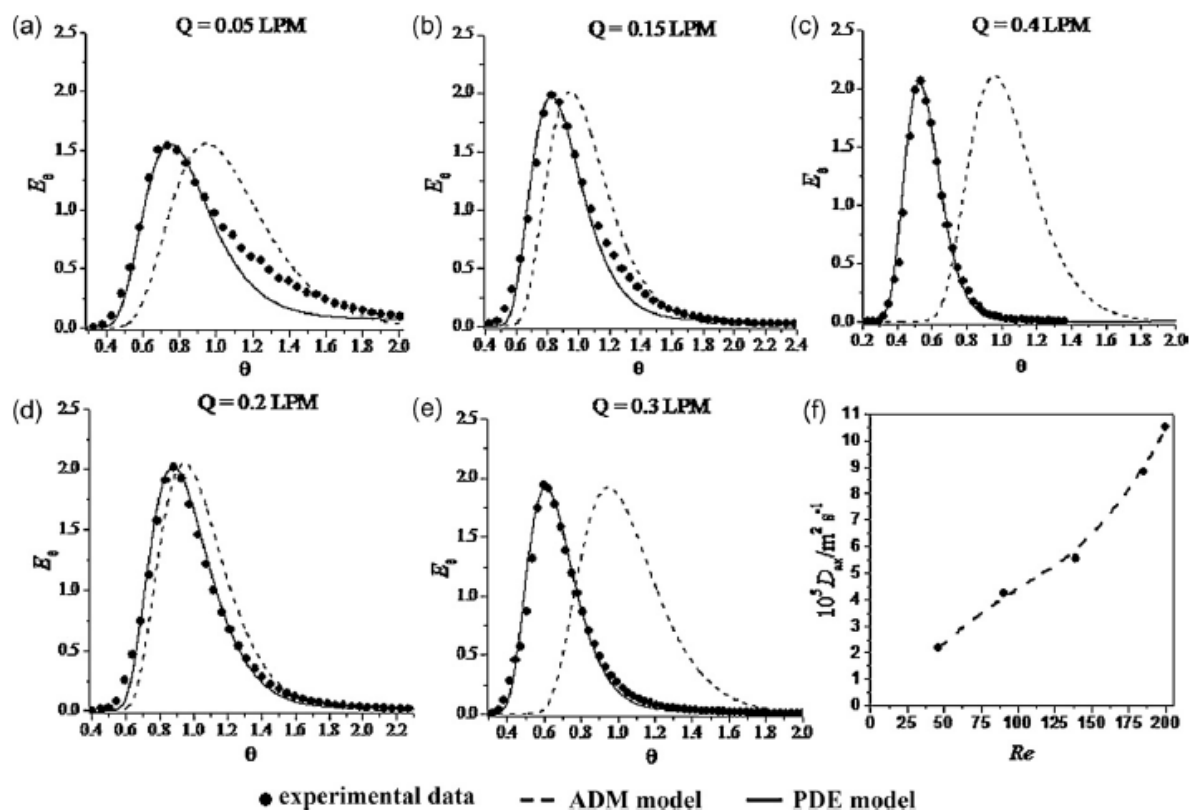


Figura 5.7. DTR reportadas por Rivera et al (2010).

Como se observa en las Figuras 5.5 y 5.7 las limitaciones del modelo de dispersión no permiten reproducir adecuadamente las DTR obtenidas en este trabajo ni las reportadas por Rivera et al (2010). Sin embargo, al utilizar el modelo de dispersión con intercambio de materia se aprecia como mejora la calidad del ajuste a los datos experimentales. Este último modelo considera una zona dinámica que se comporta como un reactor de flujo pistón con dispersión axial junto con una zona estancada que intercambia materia con la zona dinámica, lo que le permite representar fenómenos que el modelo de dispersión axial no puede reproducir.

A partir de lo anterior y los resultados experimentales y ajustes teóricos mostrados en la Figura 5.5 se puede concluir lo siguiente. Por un lado las DTR obtenidas experimentalmente en el intervalo de flujos estudiados en este trabajo mostraron desviaciones importantes del comportamiento de flujo pistón que no el modelo de dispersión axial no considera, estas desviaciones corresponden principalmente a la presencia de zonas estancadas y zonas de flujo preferencial. Por otra parte, al aumentar el flujo a $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ es posible que ocurra una transición en el régimen hidrodinámico del sistema en el que disminuye el fenómeno de canalización pero aumenta el volumen de la región estancada. Finalmente, para mejorar el ajuste teórico de los datos experimentales se requiere de un modelo más adecuado, como el modelo de dispersión con transferencia de materia, o bien un modelo que considere la presencia de dos fases de fluido con velocidades de flujo diferente. Una comparación entre estos 3 modelos se puede encontrar en el trabajo de Trinidad et al (2006).

Por último la Tabla 5.3 muestra los valores obtenidos para el número de Peclet, el coeficiente de dispersión y la retención estática de líquido (una medida del volumen de la zona estancada) para este trabajo y el de Rivera et al (2010) y como se observa los datos calculados en ambos trabajos son consistentes entre sí. La retención estática de líquido, φ , se calculó de la siguiente manera:

$$\varphi = \frac{t_{\max}}{t_p}$$

En donde t_{\max} corresponde al tiempo adimensional del pico de la curva de DTR y t_p corresponde al tiempo medio de residencia.

Tabla 5.3. Valores de Pe , D_A y ϕ a distintos flujos volumétricos.

Referencia	$Q, L \cdot \text{min}^{-1}$	$u, \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Re	Pe	$D_A, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	ϕ
Este trabajo	0.10	0.33	45	59	0.09	0.95
Este trabajo	0.40	1.33	181	82	0.26	0.90
Este trabajo	0.80	2.67	363	99	0.43	0.72
Este trabajo	1.00	3.33	454	65	0.82	0.92
Rivera el al (2010)	0.05	0.24	46	22	0.22	0.77
Rivera el al (2010)	0.15	0.70	90	26	0.43	0.85
Rivera el al (2010)	0.20	0.94	139	27	0.56	0.93
Rivera el al (2010)	0.30	1.40	185	26	0.88	0.64
Rivera el al (2010)	0.40	1.87	200	29	1.05	0.53

5.2.2. Determinación del coeficiente global de transferencia de masa.

La Figura 5.8 muestra las curvas de polarización obtenidas por cronoamperimetría para la reducción del ion ferricianuro a distintos potenciales aplicados (de -250 a -750 mV/ESS) y a diferentes flujos volumétricos. Las respuestas de corriente observadas son características de este tipo de sistemas en donde para potenciales aplicados más negativos que el potencial de equilibrio existe un incremento en los valores de la corriente eléctrica medida. Este incremento es cada vez menor al aumentar el potencial aplicado debido a un agotamiento de la especie electroactiva en la superficie del electrodo.

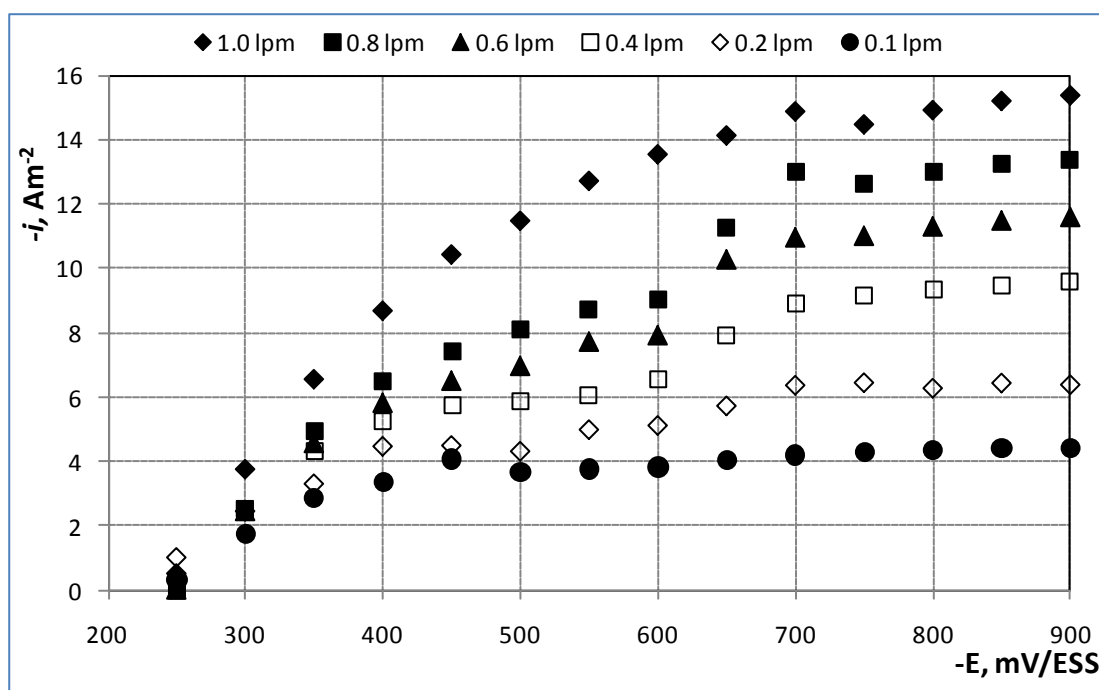


Figura 5.8. Curvas $i-E$ obtenidas a un tiempo de muestreo de 20 segundos.

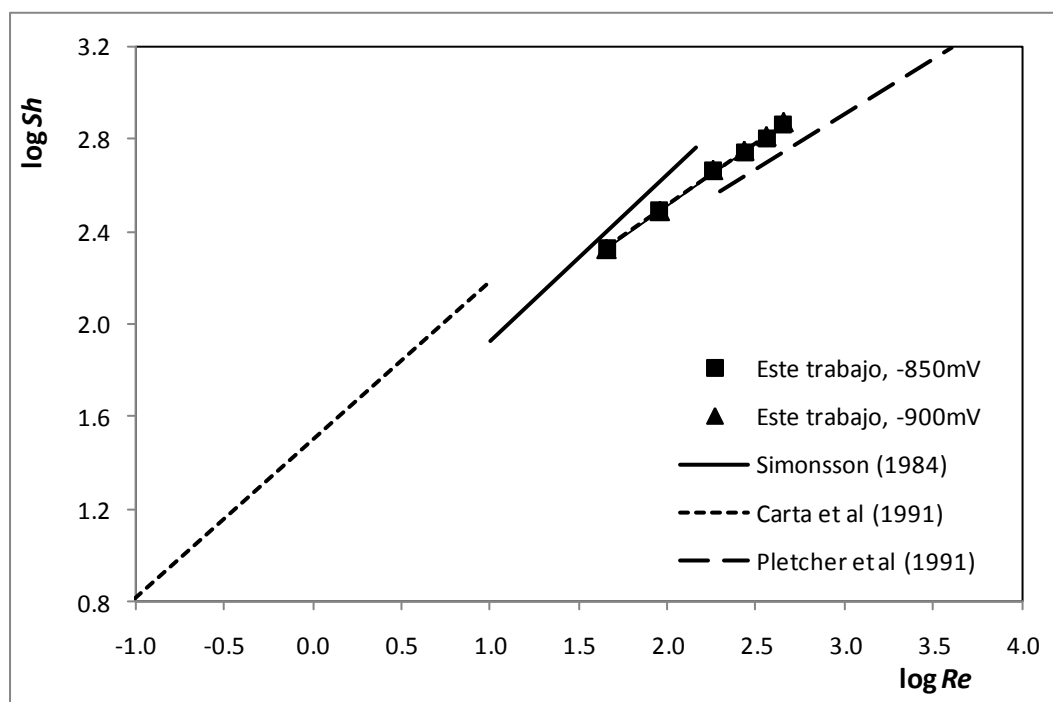


Figura 5.9. Gráfica log Sh -log Re .

Tabla 5.4. Coeficientes de transferencia de masa y números de Sherwood calculados a diferentes flujos.

Flujo, L·min ⁻¹	Re	$k_m(-700 \text{ mV}),$ $\times 10^3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_m(-750 \text{ mV}),$ $\times 10^3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$	$Sh(-850 \text{ mV})$	$Sh(-900 \text{ mV})$
1.0	454	3.15	3.19	734	744
0.8	363	2.74	2.78	637	637
0.6	272	2.38	2.40	555	560
0.4	181	1.97	1.99	459	464
0.2	91	1.33	1.33	309	309
0.1	45	0.91	0.91	213	213

A partir de los valores de la corriente medida en la zona limitada por transferencia de masa, a potenciales menores a -700 mV se calcularon los valores del coeficiente de transferencia de masa global a distintos flujos (ecuación 4.1). Estos valores se muestran en la Tabla 5.2, junto con los valores correspondientes del número de Sherwood y de Reynolds calculados a distintos flujos y a potenciales de -850 y -900 mV.

A partir de los valores de la Tabla 5.4 se obtuvieron los valores para calcular los coeficientes de la correlación $Sh = aRe^b Sc^{1/3}$, en donde $Sh = k_m l_c / D$, $Re = ul_c / \nu$, $Sc = \nu / D$ y l_c corresponde al diámetro hidráulico del canal, definido como $l_c = 2x_M z / (x_M + z)$. El valor de la viscosidad cinemática correspondiente a la solución utilizada en la determinación de los coeficientes de transporte de masa fue de $0.014 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Perry et al, 1992), mientras que el

coeficiente de difusión del ion ferricianuro fue de $8.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Newman y Thomas-Alyea, 2004)

La Figura 5.9 presenta las gráficas $\log Sh - \log Re$ obtenidas a partir de los datos presentados en la Tabla 5.4 junto con datos obtenidos a partir de diferentes trabajos publicados en la literatura. El ajuste de los datos se hizo a dos potenciales (-850 y -900 mV) para corroborar que efectivamente los valores de corriente medida utilizados para la determinación del coeficiente de transferencia de masa efectivamente hayan sido tomados en la zona limitada por transferencia de masa (zona de corriente límite). El ajuste obtenido en ambos casos fue bueno, con coeficientes de correlación mayores a 0.99. Así, la correlación determinada en este trabajo fue la siguiente: $Sh = 2.30Re^{0.54}Sc^{1/3}$. Este resultado es similar al reportado por Pletcher et al (1991) en donde los autores obtuvieron la siguiente correlación para electrodos de CVR de diferentes porosidades (10, 30, 60 y 100 poros por pulgada): $Sh = 2.7Re^{0.48}Sc^{1/3}$. Por otro lado, Carta et al (1991) reportaron la correlación $Sh = 2.9Re^{0.69}Sc^{1/3}$ para un electrodo de fieltro de grafito, mientras que Simonsson (1984) reportó la correlación $Sh = 1.46Re^{0.72}Sc^{1/3}$ para un electrodo de partículas de grafito.

5.3. Modelado del reactor.

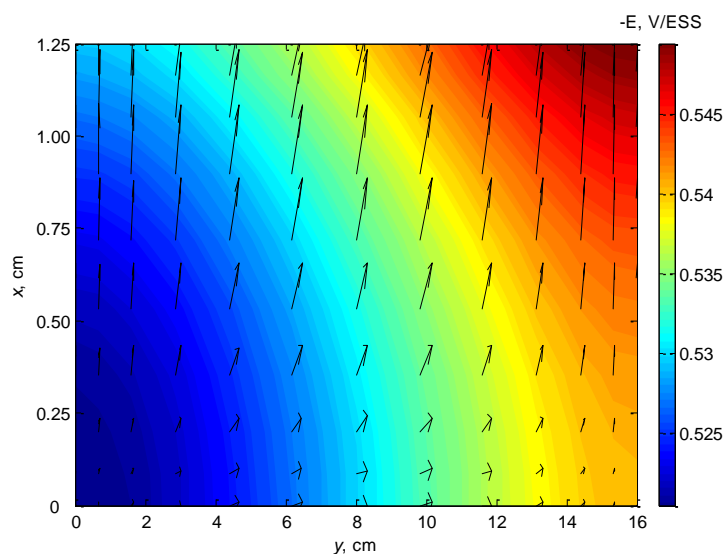
5.3.1. Simulación del reactor electroquímico de flujo cruzado.

Los resultados que se presentan a continuación corresponden a las simulaciones hechas con la metodología descrita en el apéndice C de este trabajo. El sistema de ecuaciones diferenciales parciales que comprende el modelo matemático de este sistema se resolvió utilizando 13 puntos internos de colocación en la dirección axial (y) y 10 en la dirección lateral (x). Es importante mencionar que la solución obtenida en cada simulación fue la misma que utilizando 8 puntos de colocación internos en ambas coordenadas espaciales. La integración de las ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes de aplicar el método de colocación ortogonal, fue hecha con una función de la librería del programa MATLAB (*ode23tb*). La integración de las ecuaciones se hizo desde $t = 0$ hasta $t = 100$ s, tiempo que fue suficiente para que el sistema alcanzara el estado estacionario.

La Tabla 5.5 muestra los valores de los parámetros y condiciones de trabajo utilizados en la simulación, y que corresponden a los datos de la celda de electrólisis empleada en las reacciones de electrodeposición.

Tabla 5.5. Parámetros utilizados en las simulaciones de la celda de electrólisis utilizada

Parámetro	Valor	Descripción
C_{Cu0} , ppm	160	Concentración de entrada
C_{Cd0} , ppm	200	Concentración de entrada
k_{Cu} , $cm \cdot s^{-1}$	1.10×10^{-4}	Constante de velocidad de reacción
k_{Cd} , $cm \cdot s^{-1}$	2.50×10^{-4}	Constante de velocidad de reacción
k_{H_2} , $cm \cdot s^{-1}$	6.22×10^{-7}	Constante de velocidad de reacción
D_A , $cm^2 \cdot s^{-1}$	0.09	Coefficiente de dispersión axial
u , $cm \cdot s^{-1}$	0.5	Velocidad superficial del fluido
T , K	298	Temperatura del sistema
L , cm	16	Longitud del electrodo
x_M , cm	1.25	Anchura del electrodo
a_e , cm^{-1}	36	Área específica del electrodo
k_m , $cm \cdot s^{-1}$	1×10^{-3}	Coefficiente de transferencia de masa
ε	0.97	Porosidad del electrodo
α_{CCu}	0.25	Coefficiente de transferencia de carga catódico
α_{CCd}	0.35	Coefficiente de transferencia de carga catódico
α_{CH_2}	0.5	Coefficiente de transferencia de carga catódico
α_A	0.5	Coefficiente de transferencia de carga anódico
E_{Cu}^{eq} , V	-0.43	Potencial de equilibrio para cobre
E_{Cd}^{eq} , V	-0.86	Potencial de equilibrio para cadmio
$E_{H_2}^{eq}$, V	-1.01	Potencial de equilibrio para hidrógeno
ρ_e , $\Omega \cdot cm$	5×10^{-3}	Resistividad del electrodo
ρ_s , $\Omega \cdot cm$	90	Resistividad del electrolito


 Figura 5.10. Distribuciones de potencial eléctrico. $i = 1.7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

La Figura 5.10 muestra la distribución de potencial eléctrico obtenida a una densidad de corriente aplicada de $1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ para un sistema con sólo cobre presente. El objetivo de haber realizado simulaciones y pruebas de electrólisis en presencia de un solo compuesto fue comprender de manera más sencilla y clara el comportamiento de estos sistemas.

De manera general, el comportamiento observado en la distribución de potencial es que la región más catódica, o de potencial más negativo, está localizada a la salida del reactor y cerca de la membrana iónica. Por otra parte, los vectores mostrados en la misma distribución de potencial indican la dirección que sigue la corriente eléctrica en el electrolito. Como se observa, la tendencia de ésta es viajar desde la entrada del reactor y el alimentador de corriente ($x = y = 0$) hacia la salida del mismo y principalmente hacia la membrana iónica ($y = L, x = x_M$). Este comportamiento es el esperado en los reactores de flujo cruzado, en donde la corriente eléctrica se transporta en una dirección perpendicular a la del flujo del electrolito. En este punto es importante mencionar que dado que las reacciones de electrodeposición son reacciones catódicas o de reducción, las regiones del electrodo que se favorecen energéticamente son aquellas de potenciales más negativos, que como ya se mencionó se encuentran principalmente hacia la salida del reactor y cerca de la membrana, y que corresponden a las regiones de color rojo que aparecen en las distribuciones de potencial.

Para comprender porque los potenciales más negativos ocurren cerca de la membrana y no del alimentador de corriente es necesario recordar que es en esa zona en donde la corriente eléctrica se encuentra prácticamente en su totalidad en el electrolito. Esto se hace más evidente si se observan las ecuaciones 3.2, 3.3, 3.11 y 3.12:

$$v_i a_e r_i^e = -k_m a_e (c_i^s - c_i^e) \quad (3.2)$$

$$\nabla i^s = -\sum_{i=1}^n \frac{Fz_i k_m a_e}{\varepsilon} (c_i^s - c_i^e) \quad (3.3)$$

$$i^s \Big|_{x=x_M} = i \quad (3.11)$$

$$i^e \Big|_{x=x_M} = 0 \quad (3.12)$$

En las ecuaciones anteriores se observa que para $x = x_M$, donde se encuentra el separador, el total de la corriente eléctrica se encuentra en el electrolito como corriente iónica

($i = i_s$) por lo que la velocidad de reacción electroquímica debe ser mayor (ecuaciones 3.2 y 3.3) y por lo tanto en donde el potencial eléctrico sea más catódico. Por otra parte, cerca del alimentador de corriente la corriente eléctrica se encuentra casi en su totalidad en el electrodo ($i = i_e$ e $i_s = 0$) por lo que se espera que sea en esta zona en donde el potencial sea menos catódico, la velocidad de reacción sea menor y por lo tanto en donde se tengan menores conversiones y una menor cantidad de depósito. Esta relación entre la corriente eléctrica en el electrodo, i^e , y la corriente iónica en el electrolito, i^s , se muestra de manera cualitativa en la Figura 5.11.

En relación a los resultados experimentales, la Figura 5.12 muestra las mediciones de potencial eléctrico hechas en la dirección axial del reactor durante el experimento de electrólisis, comparadas con el resultado predicho por el modelo del reactor. Como se puede apreciar, los perfiles axiales de potencial medidos experimentalmente fueron aproximadamente 30 mV más positivos que los predichos por el modelo. La correspondencia entre los datos teóricos y experimentales es buena y los resultados concuerdan con los obtenidas por otros autores tanto de manera experimental (Langlois, 1990; Sun et al, 1995), como de manera teórica (Sun et al, 1995) en reactores de flujo cruzado.

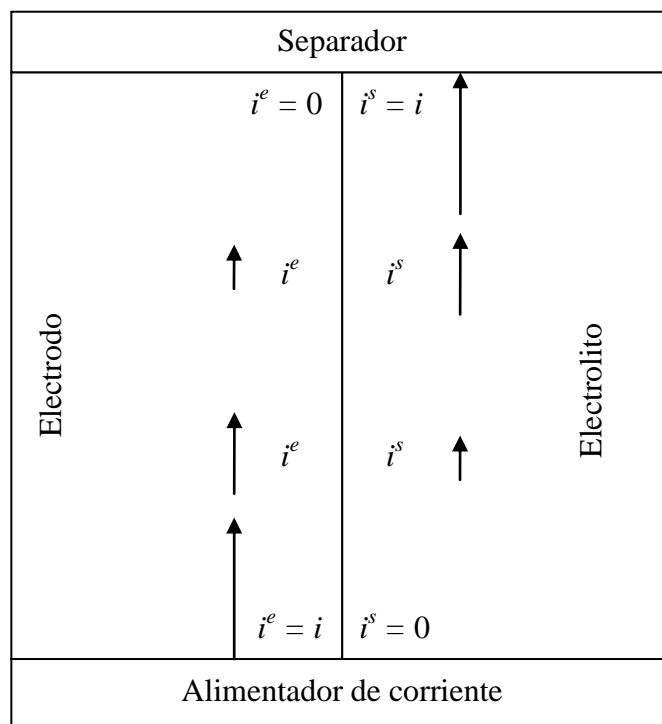


Figura 5.11. Relación entre i^e e i^s en distintas posiciones laterales del electrodo.

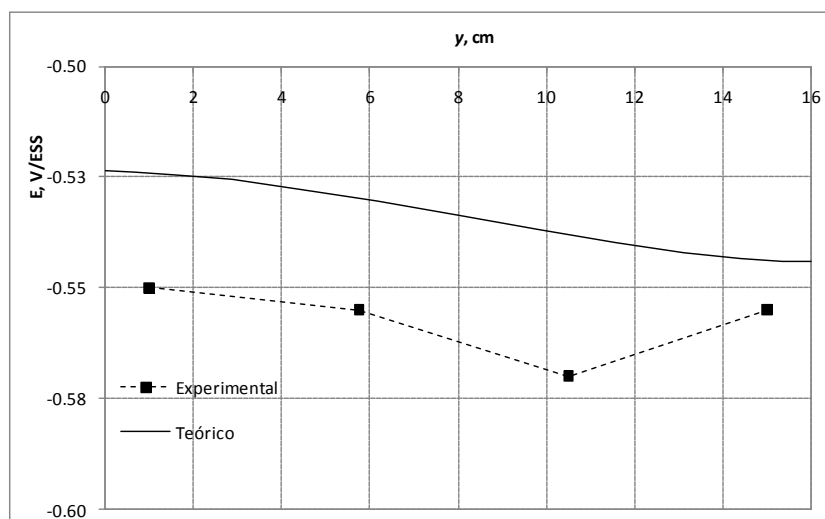


Figura 5.12. Distribuciones axiales de potencial eléctrico experimentales (línea punteada) y teóricas (líneas continuas). $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

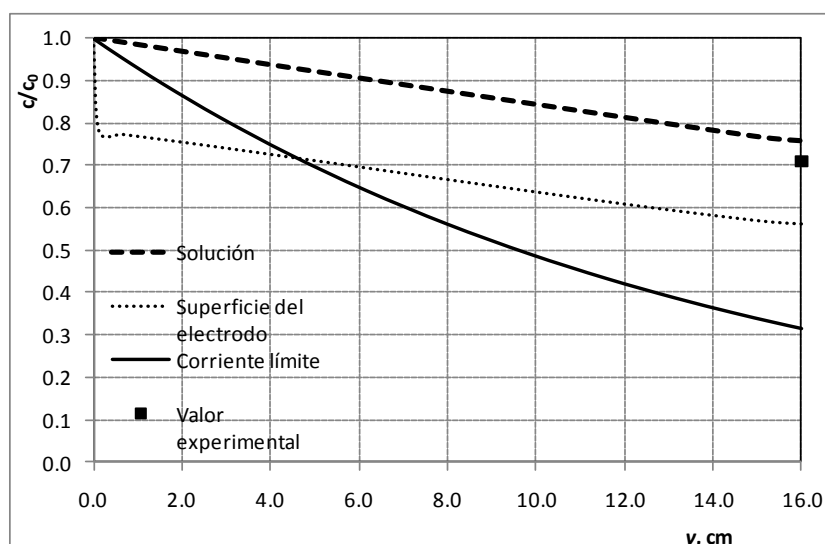


Figura 5.13. Distribuciones de concentración adimensional. $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

En cuanto a los perfiles de concentración, la Figura 5.13 muestra los resultados obtenidos con el modelo del reactor junto con la solución calculada de manera analítica considerando control por transferencia de masa, y se ve como bajo las condiciones de operación indicadas al pie de figura el sistema se encuentra operando en un régimen de control mixto en el que la reacción podría considerarse como la etapa controlante del proceso. A partir de la misma Figura 5.13 la conversión observada a partir de los cálculos con el modelo es de 23%, mientras que la determinada experimentalmente fue de 29%. La comparación entre ambos datos demuestra que hay consistencia entre los resultados estimados por el modelo y los obtenidos experimentalmente a pesar de que el modelo

sobrestima el resultado experimental. Se calcularon asimismo las eficiencias de corriente teórica y experimental, obteniendo valores de 100 y 97.3%, respectivamente, lo que respalda la validez del modelo.

En relación a las distribuciones de corriente, la Figura 5.14 muestra la distribución de corriente eléctrica total normalizada y como se observa, la corriente eléctrica adquiere mayores valores a la entrada del reactor, junto a la membrana. Este resultado se contrapone en apariencia a lo observado en las distribuciones de potencial eléctrico, ya que como se mencionó anteriormente la zona en donde las reacciones consideradas se favorecen en términos energéticos es a la salida del reactor. Sin embargo es importante tener en cuenta también el factor de la concentración: a la entrada del reactor se encuentra la mayor cantidad de especies electroactivas.

Al aplicar una densidad de corriente de $1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ al sistema, en la Figura 5.14 se observa una distribución de corriente bastante uniforme, lo que se aprecia en la escala de color, mostrando variaciones de la densidad de corriente con respecto a la densidad de corriente promedio menores al 7%. Asimismo, se observa una zona localizada a la entrada del reactor, en donde se observan los mayores valores de corriente eléctrica de la distribución.

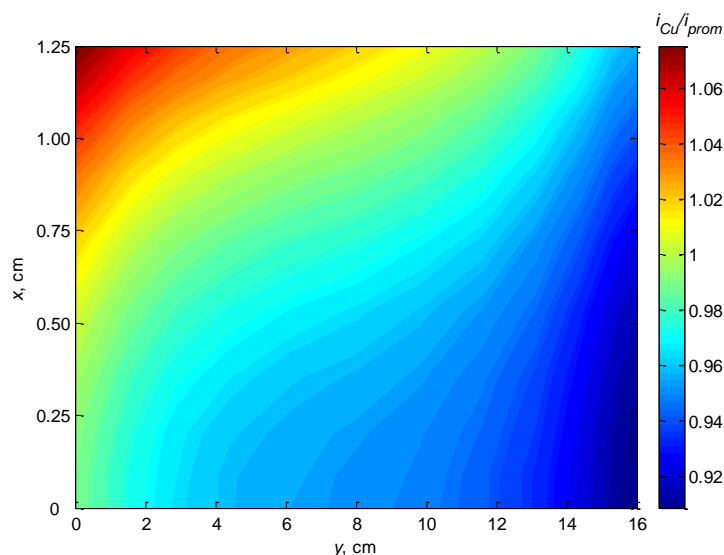


Figura 5.14. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica (i_T). $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

Si bien es importante conocer las distribuciones de densidad de corriente, para fines de este estudio es más importante conocer la distribución del depósito metálico, el cual no

puede inferirse directamente de las figuras anteriores debido a la reacción secundaria de generación de hidrógeno. Para ello, antes de presentar las simulaciones y los resultados experimentales correspondientes a las distribuciones de densidad del depósito, se explicará la manera en que se obtuvieron las distribuciones experimentales, a partir de las imágenes de tomografía digital de los electrodos utilizados en las electrólisis. La Figura 5.15 muestra una comparación entre los topogramas de uno de los electrodos utilizados en los experimentos de electrólisis y el de un electrodo de CVR sin depósito metálico, mientras que la Figura 5.16 muestra la tomografía digital de un corte transversal de los electrodos empleados en el estudio.

La escala de colores que se muestra en la Figura 5.16 corresponde a la escala Hounsfield. En dicha escala se asigna un valor de -1000 a la densidad del aire, y de 0 a la densidad del agua. Otras equivalencias utilizadas comúnmente en este tipo de estudios se muestran en la Tabla 5.5, mientras que la Figura 5.17 muestra la misma información de manera gráfica.

Así, a partir de un ajuste de mínimos cuadrados de los datos mostrados en la Figura 5.17 se obtuvo una relación entre la información proporcionada por las tomografías digitales y la densidad de diferentes sustancias. Para obtener las distribuciones de densidad del depósito metálico se midió la intensidad de los píxeles a lo largo de cada electrodo, y en cada uno de los diferentes tomogramas. La Figura 5.18 muestra la dirección en la que se hicieron dichas mediciones; la parte inferior de la figura corresponde al alimentador de corriente y la superior, a la membrana que separa los compartimientos.

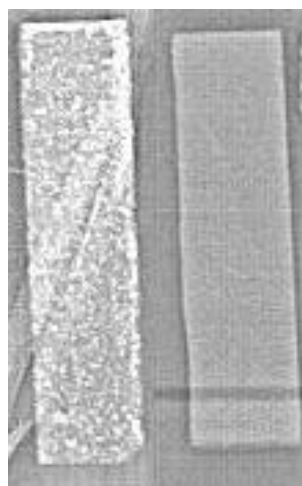


Figura 5.15. Comparación entre topogramas de un electrodo con metal depositado y un electrodo de CVR sin depósito.

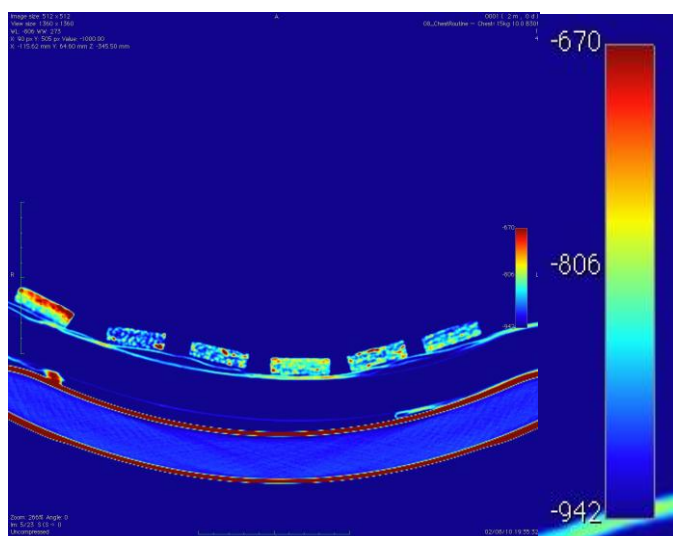


Figura 5.16. Corte transversal de los electrodos empleados en este estudio. La escala de colores corresponde a la escala Hounsfield, el nivel de la ventana de la figura es de -670 UH, y el ancho, de 272 UH.

Tabla 5.5. Correspondencia entre UH y la densidad de diferentes sustancias.

Sustancia	UH	Densidad, g·cm ⁻³
Aire	-1000	0.00118
Agua	0	1
Grasa	-80	0.9
Músculo	40	1.06

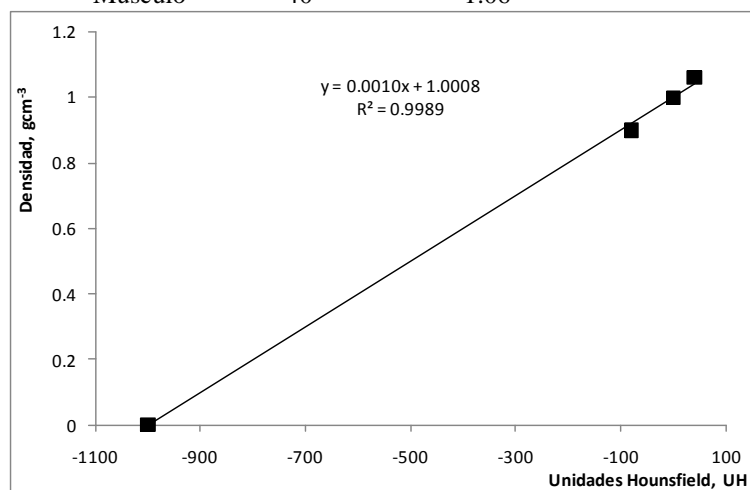


Figura 5.17. Relación entre las unidades Hounsfield, UH, y la densidad de una sustancia.

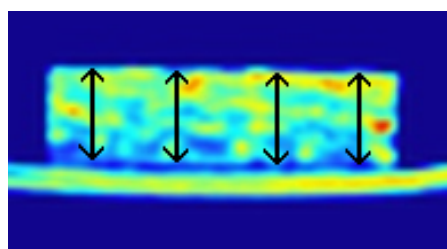


Figura 5.18. Corte transversal de electrodo obtenido por tomografía digital.

Dado que la resolución de las tomografías fue de 8 micras, a partir de cada imagen se obtuvieron 4 distribuciones laterales de densidad, con alrededor de 15 píxeles en promedio para cada una de ellas. Esta información permitió construir distribuciones experimentales de densidad del depósito metálico para cada uno de los electrodos. Así pues, la Figura 5.19 muestra la distribución de densidad normalizada obtenida a partir del modelo, mientras que la Figura 5.20 muestra la obtenida a partir de las tomografías digitales. Dicha distribución de densidad se obtuvo a partir de la suma de las distribuciones de corriente de cada uno de las reacciones de electrodeposición, multiplicadas por sus respectivos pesos moleculares.

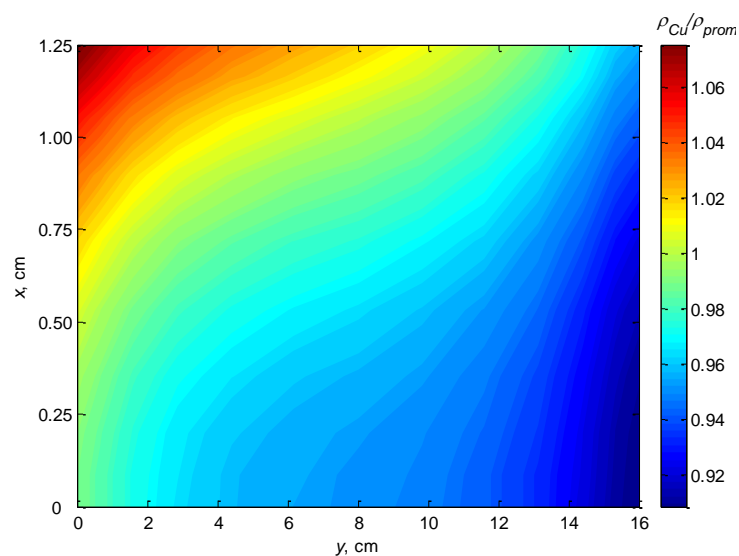


Figura 5.19. Distribución teórica de densidad del depósito metálico. $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

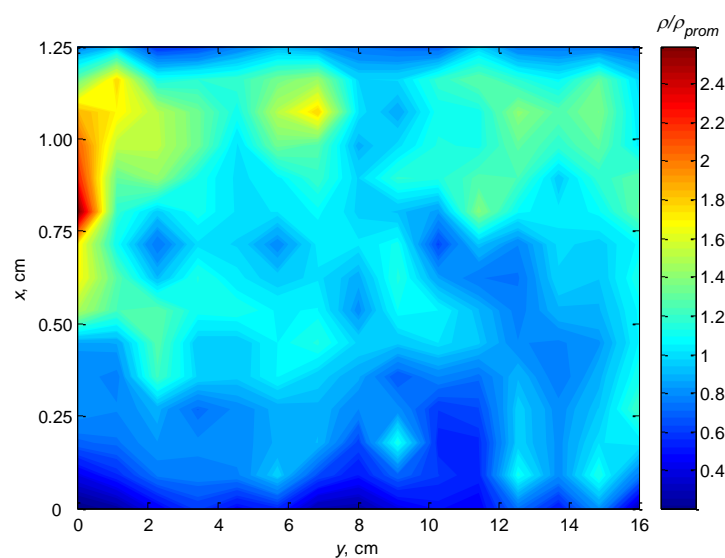


Figura 5.20. Distribución experimental de densidad del depósito metálico. $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

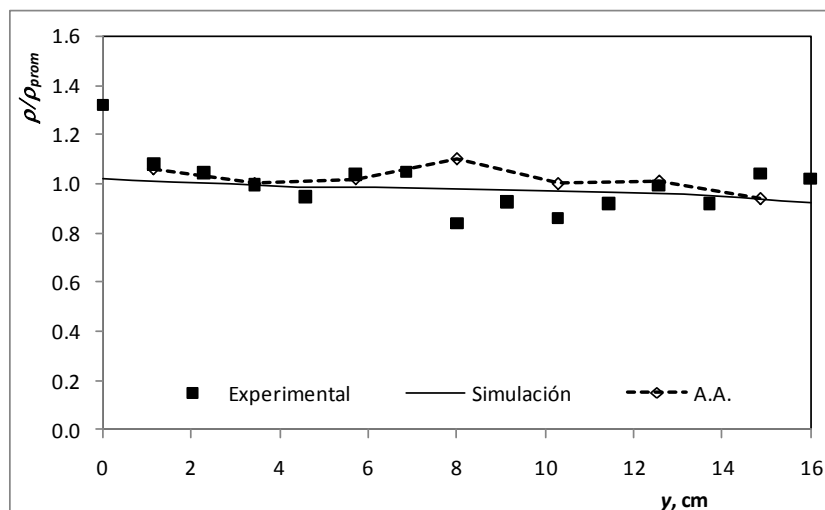


Figura 5.21. Distribuciones axiales de densidad del depósito metálico. $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

De la Figura 5.19, se observa como el modelo predice una distribución bastante homogénea del depósito metálico, pero con una concentración del depósito a la entrada del reactor, junto a la membrana. La Figura 5.20 permite apreciar rápidamente la manera en la que el depósito se distribuyó experimentalmente, observándose una distribución uniforme, con excepción de una zona en la entrada del reactor donde el depósito se concentra, pero contrariamente a lo predicho por el modelo, localizada cerca del alimentador de corriente. Es importante, sin embargo, tener en cuenta que las dimensiones de las figuras no hacen justicia a las dimensiones del electrodo, por lo que la dimensión lateral exagera las diferencias entre el modelo y los resultados experimentales. Por otro lado, debido a la naturaleza de las gráficas resulta complicado comparar de manera cuantitativa qué tanto se alejan los resultados experimentales de los estimados por el modelo, por tal motivo la Figura 5.21 presenta la comparación entre las distribuciones del depósito en la dirección axial, teórica y experimentales obtenidas por tomografía digital y por absorción atómica. Como se puede apreciar en dicha figura, el modelo reproduce bastante bien la distribución axial obtenida por dos metodologías experimentales distintas e independientes: tomografía digital (densitometría) y espectroscopía de absorción atómica.

A continuación se presentan los resultados teóricos y experimentales obtenidos para un sistema conteniendo cobre y cadmio, con concentraciones de 160 y 205 ppm, respectivamente. Para ello, las Figuras 5.22 a 5.24 muestran las distribuciones de potencial obtenidas por medio del modelo, para diferentes densidades de corriente aplicada.

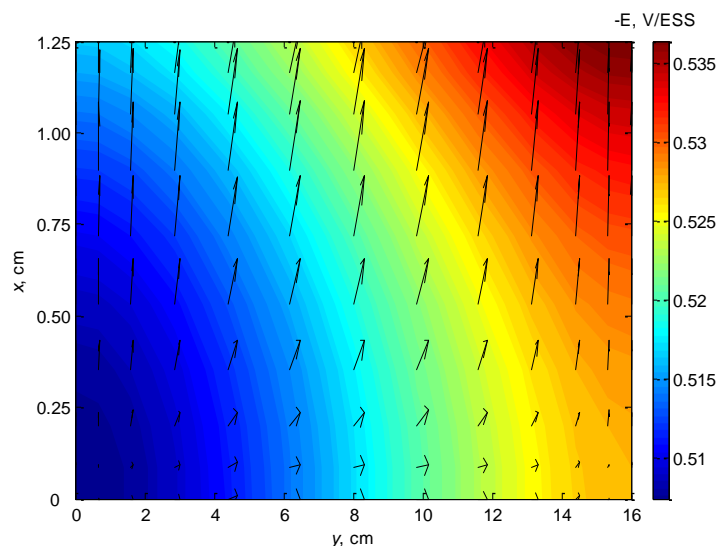


Figura 5.22. Distribuciones de potencial eléctrico. $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

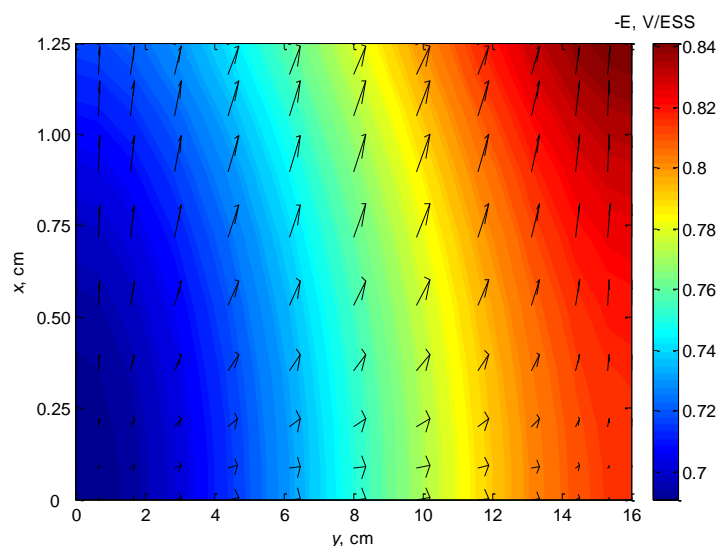


Figura 5.23. Distribuciones de potencial eléctrico. $i = 5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

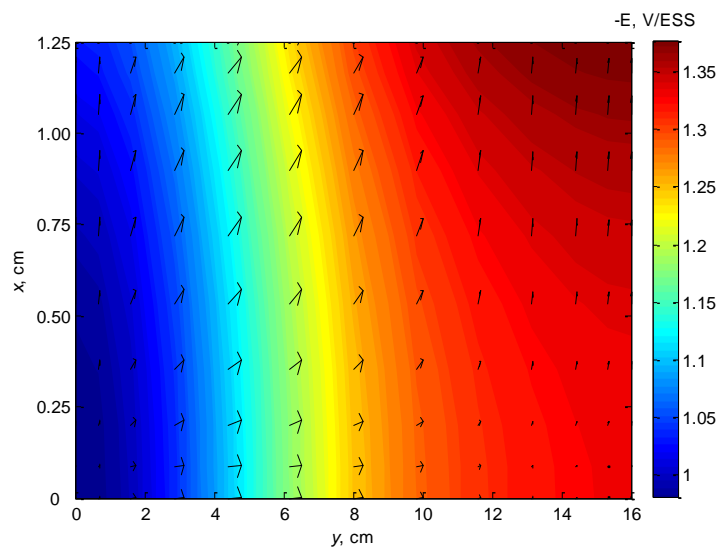


Figura 5.24. Distribuciones de potencial eléctrico. $i = 10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

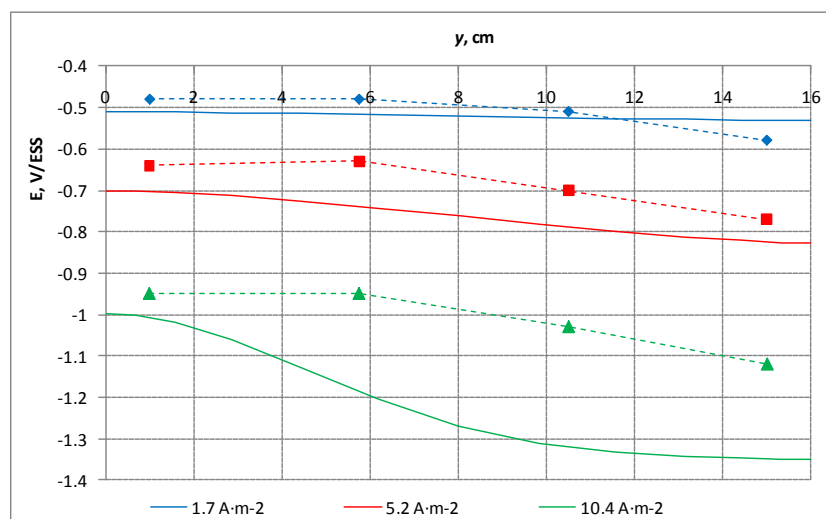


Figura 5.25. Distribuciones axiales de potencial eléctrico experimentales (líneas punteadas) y teóricas (líneas continuas). $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

De manera cualitativa, las distribuciones calculadas son similares a las presentadas en la Figura 5.10, sin embargo, los potenciales observados son menores debido a la presencia de un segundo compuesto que contribuye a mantener la corriente eléctrica total aplicada al sistema.

La Figura 5.25 muestra los perfiles de potencial de electrodo medidos en la dirección axial y su comparación con los obtenidos teóricamente. Nuevamente se aprecia como el potencial se vuelve más negativo con respecto a la dirección y en dirección a la salida del reactor. Asimismo se observa como el modelo reproduce adecuadamente la tendencia de los perfiles experimentales. No obstante, los perfiles teóricos sobrestiman el valor del potencial eléctrico medido, particularmente a la salida del reactor, en donde para el caso de una densidad de corriente aplicada de $10.4\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ existe una diferencia de 240mV entre el valor experimental y el teórico. El hecho de que los perfiles de potenciales experimentales sean menos negativos que los teóricos podría atribuirse a la formación de una aleación depositada a potenciales menores, por lo que las diferencias observadas entre el modelo y el experimento sean más evidentes cuando la densidad de corriente eléctrica aplicada al sistema es de 5.2 y $10.4\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, valores para los cuales se obtuvieron las mayores cantidades de depósito de cobre y cadmio. Por otro lado, la formación de una capa de hidróxidos sobre la superficie del electrodo ocasionada por la disminución del pH local a la salida del electrodo, podría tener como consecuencia una disminución en la conductividad del electrodo y también permitiría explicar la diferencia entre los resultados teóricos y experimentales.

Tabla 5.6. Conversiones teóricas y experimentales.

$i, \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$	$X_{\text{Cu}}, \%$		$X_{\text{Cd}}, \%$		Eficiencia de corriente, %	
	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica	Experimental	Teórica
1.7	29.1	23.0	0.0	0.8	94.3	100
5.2	66.1	57.5	3.8	18.9	74.4	100
10.4	72.8	67.7	66.9	66.8	65.5	65.1

En cuanto a la eliminación de los iones metálicos en solución, la Tabla 5.6 muestra las conversiones y las eficiencias de corriente obtenidas en los experimentos de electrólisis junto con las obtenidas a través del modelo y, de manera similar al caso de remoción de cobre, la correspondencia entre el modelo y el experimento es adecuada. Para el caso del cobre las conversiones obtenidas experimentalmente fueron ligeramente mayores que las teóricas, mientras que para el caso del cadmio el modelo sobrestimó la conversión cuando la densidad de corriente eléctrica aplicada fue de $5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Lo anterior podría deberse a que la presencia de un segundo compuesto afectaría la cinética del primero, ya que ahora el electrodeposición de cobre no ocurre sobre una capa de cobre metálico, sino sobre un codepósito. En este mismo sentido es probable que la reacción de electrodeposición de cadmio se vea también afectada negativamente por lo que las conversiones medidas experimentalmente fueron considerablemente menores a las calculadas teóricamente. Esta hipótesis se ve soportada por el hecho de que al aplicar una densidad de $5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ el electrodeposición de cadmio es controlado por la velocidad de transferencia de carga, mientras que a una densidad de corriente de $10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ el sistema opera en un régimen de control por transferencia de masa (ver Figura 5.27) por lo que se esperaría que las conversiones calculadas y medidas a esta densidad de corriente sean iguales, como se observa en la Tabla 5.6. Por otro lado, este mismo efecto cinético podría ser la causa de que la caída de potencial a lo largo del electrodo sea menor en comparación con la observada experimentalmente en la Fig. 5.25.

En relación a las eficiencias de corriente también se observa como el modelo reprodujo correctamente los valores experimentales a densidades de corriente de 1.7 y $10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, mientras que a $5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ se observó una importante diferencia ya que el modelo predice un valor de 100%, mientras que el valor determinado experimentalmente fue de sólo 74.4%. Esta discrepancia es una consecuencia del menor depósito de cadmio y de que seguramente hay una mayor contribución de la reacción de producción de hidrógeno debido a

que la reacción de electrodeposición de cobre no es suficiente para mantener la densidad de corriente aplicada.

De manera complementaria a los resultados de la Tabla 5.6, la Figura 5.26 muestra los perfiles de concentración adimensional para cobre, tanto en el seno de la solución, como en la superficie del electrodo. Como se aprecia a 1.7 y 5.2 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ al comparar los perfiles de concentración en el seno de la solución con los de la superficie del electrodo, el sistema opera en un régimen de control mixto, mientras que para el caso de 10.4 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ lo hace en condiciones de control por transferencia de masa, lo que se aprecia en el perfil de concentraciones en la superficie del electrodo, que es igual a cero a lo largo de todo el reactor. Además el perfil de concentración en el seno de la solución se encima con el perfil obtenido a partir de la solución analítica del sistema cuando se considera el control por transferencia de masa.

Para el caso de los perfiles de concentración adimensional correspondientes a la reacción de electrodeposición de cadmio, la Figura 5.27 muestra que a 1.7 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ el sistema opera en un régimen de control por transferencia de carga, a 5.2 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ bajo un régimen de control mixto y a 10.4 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ en condiciones de control por transferencia de masa. Dichas conclusiones surgen de realizar un análisis muy similar al hecho a partir de los perfiles mostrados en la Figura 5.26.

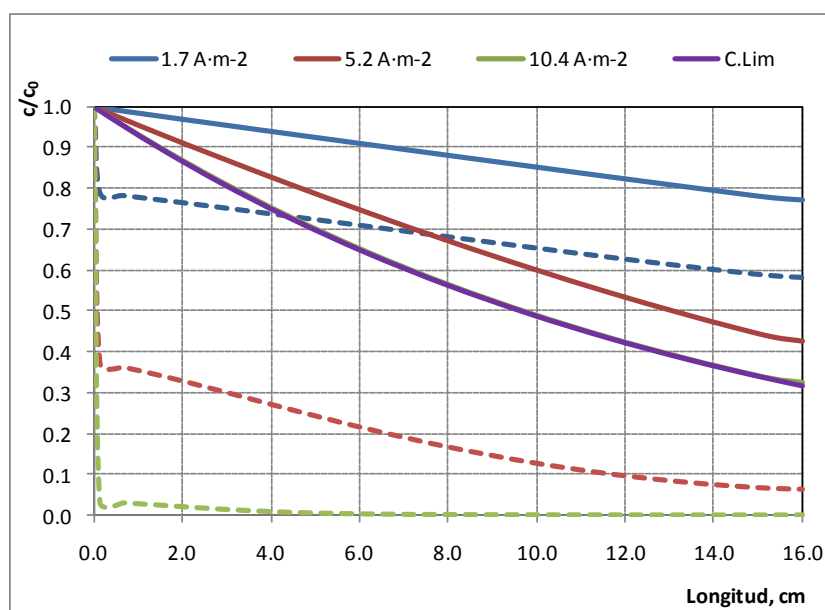


Figura 5.26. Distribuciones de concentración adimensional del ion cobre (las líneas continuas corresponden a la concentración adimensional en el seno de la solución y las punteadas a la concentración adimensional en la superficie del electrodo). $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

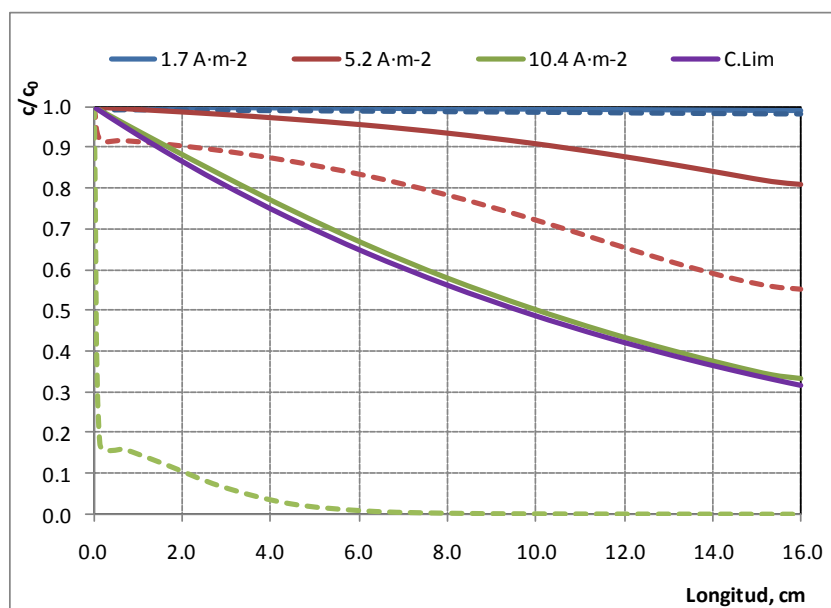


Figura 5.27. Distribuciones de concentración adimensional del ion cadmio (las líneas continuas corresponden a la concentración adimensional en el seno de la solución y las punteadas a la concentración adimensional en la superficie del electrodo). $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 0 ppm Cd.

Por el lado de las distribuciones de corriente las Figuras 5.28 a 5.30 muestran las distribuciones de corriente eléctrica total y como se observa tanto en la Figura 5.28 como en la Figura 5.29 las distribuciones de corriente son relativamente uniformes, con una mayor densidad de corriente local a la entrada del reactor. En el caso de una densidad de corriente aplicada de $10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, la Figura 5.30 predice una distribución de corriente menos uniforme, en donde las mayores densidades de corriente locales se observan a la salida del reactor y son causadas por la reacción de desprendimiento de hidrógeno, como se mostrará más adelante.

Por el lado de las distribuciones de corriente las Figuras 5.28 a 5.30 muestran las distribuciones de corriente eléctrica total y como se observa tanto en la Figura 5.28 como en la Figura 5.29 las distribuciones de corriente son relativamente uniformes, con una mayor densidad de corriente local a la entrada del reactor. En el caso de una densidad de corriente aplicada de $10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, la Figura 5.30 predice una distribución de corriente menos uniforme, en donde las mayores densidades de corriente locales se observan a la salida del reactor y son causadas por la reacción de desprendimiento de hidrógeno, como se mostrará más adelante.

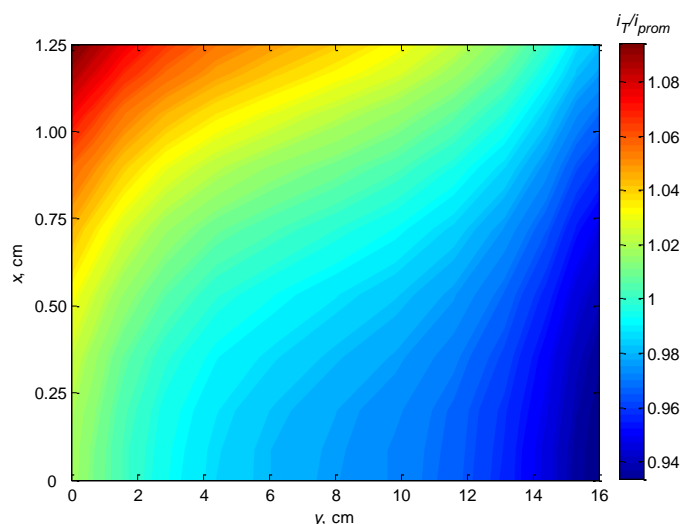


Figura 5.28. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica (i_T). $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

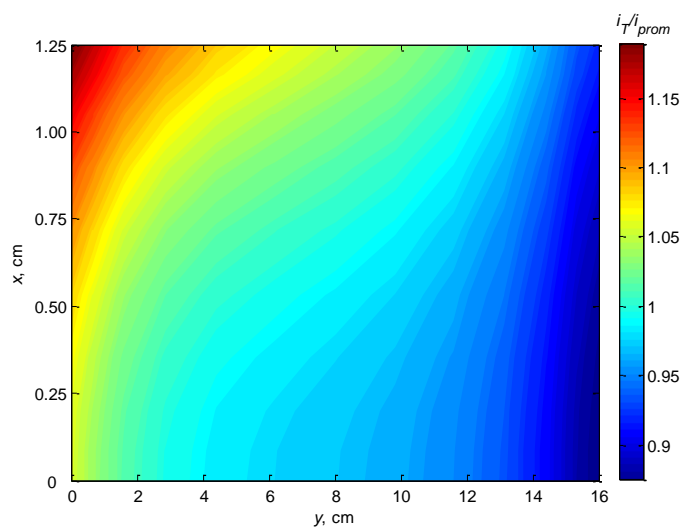


Figura 5.29. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica (i_T). $i = 5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

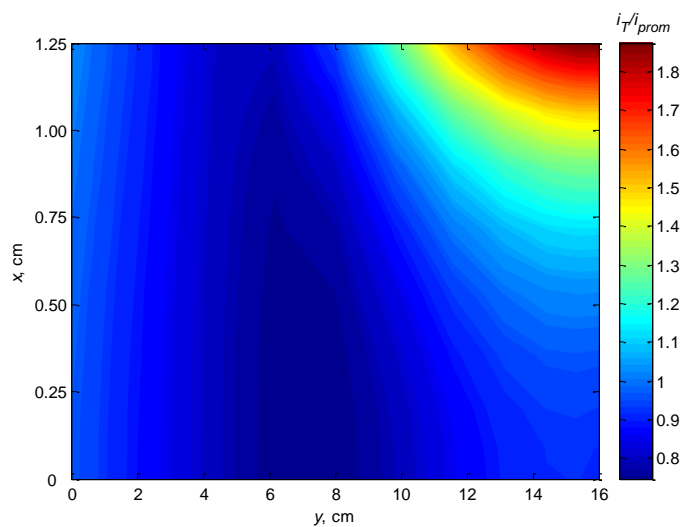


Figura 5.30. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica (i_T). $i = 10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

Si bien es importante conocer las distribuciones de corriente eléctrica total, también es importante conocer las distribuciones de corriente de cada uno de los compuestos, ya que es una medida indirecta de la forma en la que se distribuyen los compuestos de manera individual a lo largo del reactor. Para ello las Figuras 5.31 a 5.33 muestran las distribuciones de corriente para la reacción de electrodeposición de cobre, mientras que las Figuras 5.34 a 5.36 lo hacen para la reacción de electrodeposición de cadmio.

En relación al electrodeposición de cobre, los resultados obtenidos por medio de las simulaciones muestran una gran semejanza con los resultados mostrados en la Figura 5.14, con la diferencia de la escala de la barra de colores ya que en las Figuras 5.31 a 5.33, la escala corresponde a densidad de corriente y no a densidad del depósito metálico. Además, la corriente promedio en estos resultados, i_{prom} , considera la corriente eléctrica asociada a la reacción de electrodeposición de cobre, la correspondiente al electrodeposición de cadmio y a la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Esto permite observar que, para una densidad de corriente aplicada de $1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Figura 5.31), prácticamente el único compuesto que se deposita es el cobre, lo cual es consistente con los resultados mostrados en la Figura 5.28 y la Tabla 5.6. Por otro lado, al aumentar la densidad de corriente a $5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, la Figura 5.32 muestra que el cobre se distribuye a lo largo de todo el reactor, aunque se deposita preferencialmente a la entrada mientras que el cadmio se deposita preferentemente a la salida del reactor, como se verá más adelante. Finalmente, se observa que al aumentar la densidad de corriente aplicada a $10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Figura 5.31) se obtiene una distribución de corriente límite, similar a la observada en la Figura 5.32.

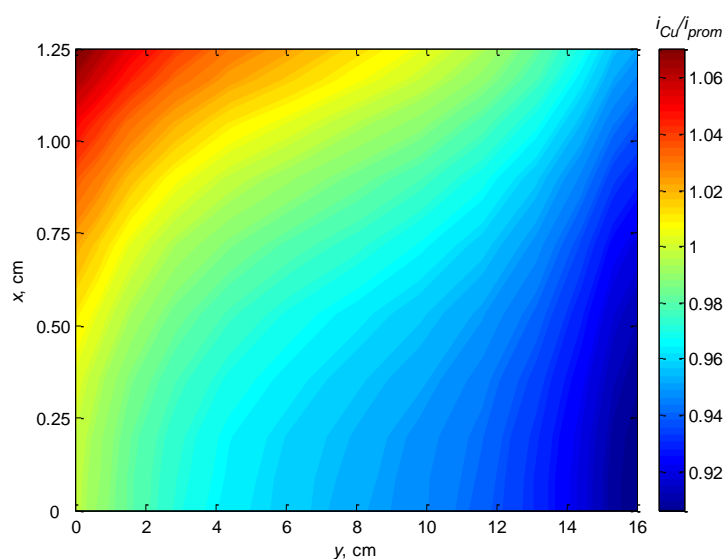


Figura 5.31. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica asociada a la reacción de electrodeposición de cobre (i_{Cu}). $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

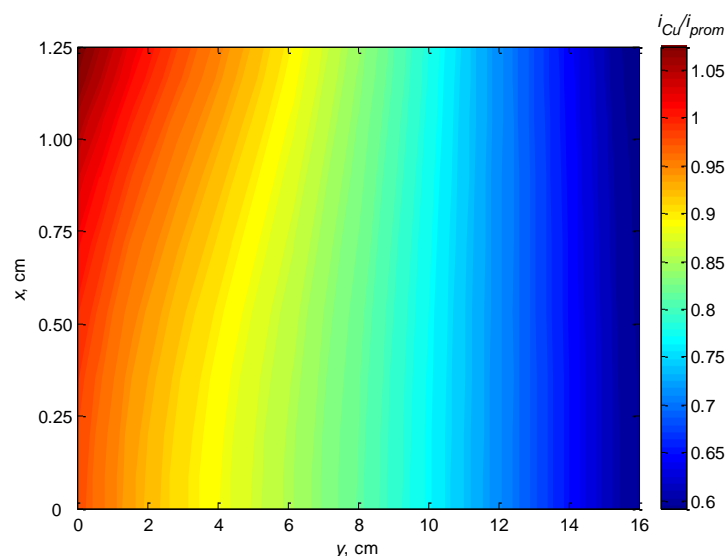


Figura 5.32. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica asociada a la reacción de electrodeposición de cobre (i_{Cu}). $i = 5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

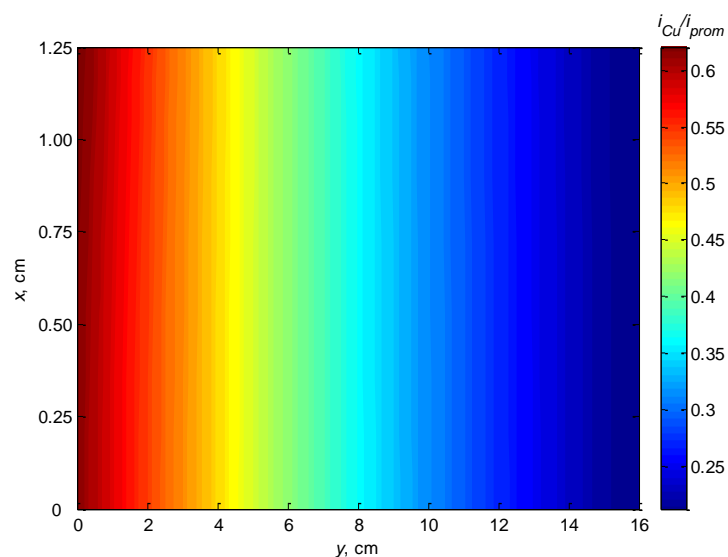


Figura 5.33. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica asociada a la reacción de electrodeposición de cobre (i_{Cu}). $i = 10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

En relación a las distribuciones de corriente generadas por la reacción de electrodeposición de cadmio, los resultados teóricos obtenidos son muy diferentes a los observados en las figuras anteriores. En primer lugar, cuando la densidad de corriente aplicada es de 1.7 y $5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Figuras 5.34 y 5.35, respectivamente), la reacción de electrodeposición de cadmio ocurre principalmente a la salida del reactor, siendo la principal diferencia para las dos densidades de corriente aplicadas la magnitud de la densidad de corriente o la cantidad de depósito metálico, lo que se observa al comparar las escalas de las barras de color de cada figura.

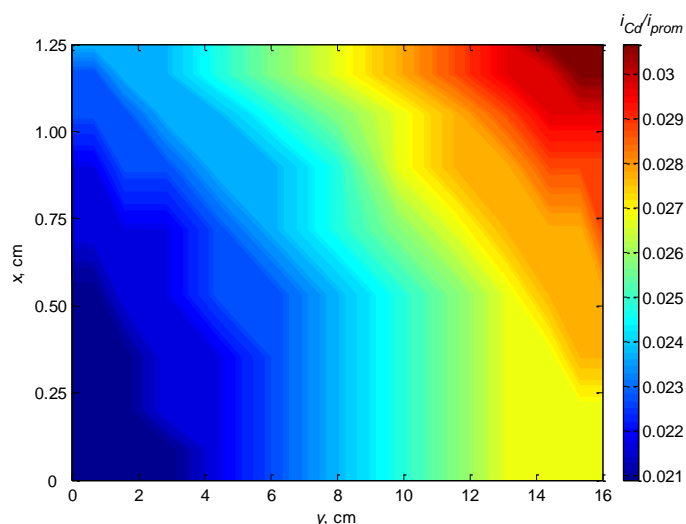


Figura 5.34. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica asociada a la reacción de electrodeposición de cadmio (i_{Cd}). $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

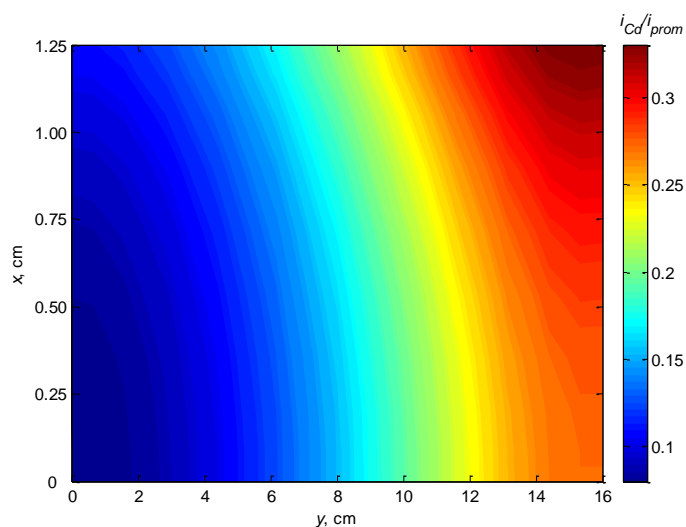


Figura 5.35. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica asociada a la reacción de electrodeposición de cadmio (i_{Cd}). $i = 5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

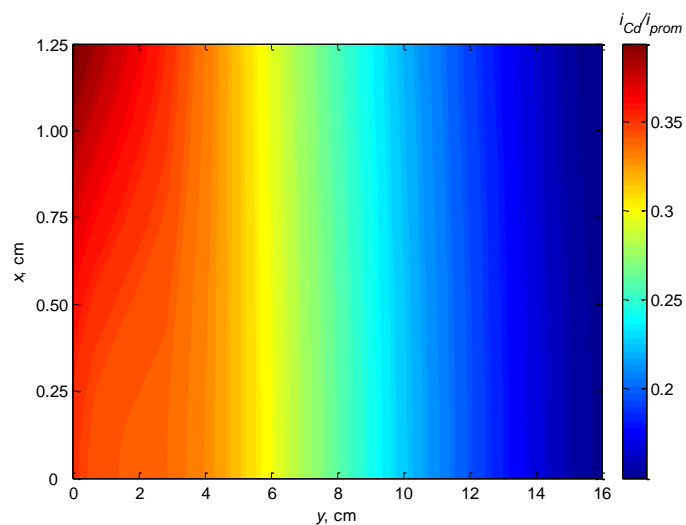


Figura 5.36. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica asociada a la reacción de electrodeposición de cadmio (i_{Cd}). $i = 10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

El hecho de que el depósito de cadmio ocurra preferencialmente a la salida del reactor cuando la densidad de corriente aplicada es 1.7 y 5.2 A·m⁻² es debido a que el potencial al que esta reacción ocurre es más negativo en comparación con el requerido para que el electrodepósito de cobre se lleva a cabo. Los valores de potencial de electrodo necesarios se alcanzan a la salida del reactor.

El caso opuesto ocurre cuando la densidad de corriente aplicada es de 10.4 A·m⁻²; en este caso la distribución de corriente para el electrodepósito de cadmio es prácticamente igual a la observada para el caso del cobre (Figura 5.33), esto debido a que ambas reacciones están controladas por transferencia de masa y no dependen más de la distribución de potencial. Los potenciales alcanzados, incluso en la entrada del reactor, dan lugar a que las velocidades de reacción de cada uno de los compuestos sean suficientemente rápidas para que la etapa controlante sea la de la transferencia de masa. No obstante, al analizar las escalas de color de ambas figuras se observa que la correspondiente al cadmio (Figura 5.36) despliega valores 40% menores que los mostrados en la Figura 5.33, aún cuando la concentración de cadmio es mayor a la del cobre. Dicha diferencia surge de considerar que la distribución de la corriente eléctrica es proporcional a concentraciones molares y no másicas, al tener eso en cuenta se tiene que la concentración a la entrada de Cu²⁺ es de 2.5 x 10⁻³ mM, mientras que para Cd²⁺, de 1.8 x 10⁻³ mM.

Al considerar un segundo compuesto en el sistema parte de la corriente eléctrica aplicada es utilizada para la reacción de electrodepósito correspondiente. Por lo tanto, cuando la densidad de corriente aplicada es de 1.7 y 5.2 A·m⁻², no ocurre la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Sin embargo, tal y como lo muestra la Figura 5.30, al aumentar la corriente a 10.4 A·m⁻², esta última influye fuertemente sobre la distribución de densidad de corriente eléctrica total dentro del reactor. Al respecto, la Figura 5.37 muestra la distribución de corriente eléctrica que corresponde a la reacción de generación de hidrógeno. Tal y como se observa en esta figura, comparando la escala de la barra de color contra los resultados obtenidos en las Figuras 5.33 y 5.35, esta reacción no puede dejarse fuera del modelo aún cuando un segundo compuesto esté presente en el sistema, ya que consume cerca de un 35% de la corriente eléctrica aplicada al sistema y esto se traduce en mayores costos de operación del reactor ya que sólo la mitad del electrodo se utiliza de manera eficiente para las reacciones de electrodepósito de cobre y de cadmio.

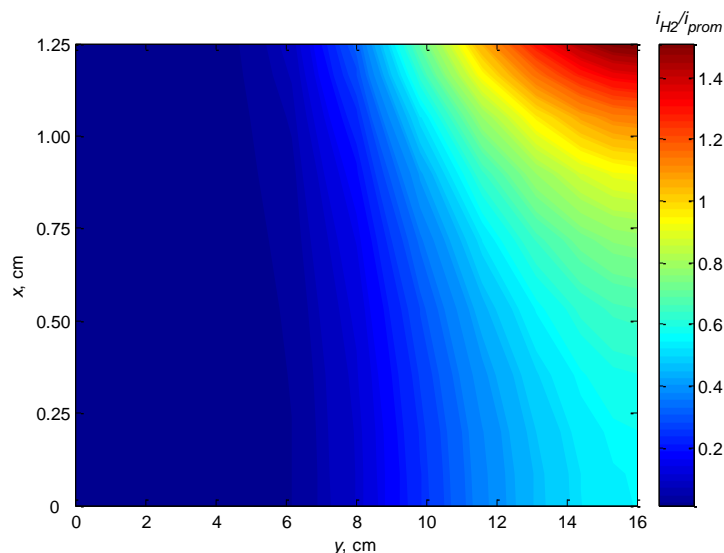


Figura 5.37. Distribución normalizada de densidad de corriente eléctrica asociada a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (i_{H_2}). $i = 10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

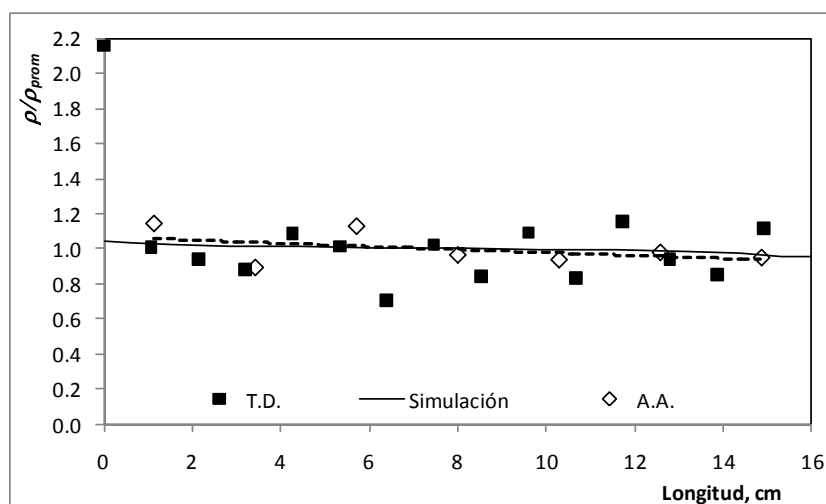


Figura 5.38. Distribuciones axiales de densidad del depósito metálico. $i = 1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

Finalmente, se presentan las distribuciones axiales de depósito metálico teóricas junto con las obtenidas experimentalmente por medio de tomografías digitales (T.D.) y de absorción atómica (A.A.). La Figura 5.38 muestra la distribución de densidad del depósito metálico en el electrodo, a una densidad de corriente de $1.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. La distribución que calculada con el modelo es uniforme y predice de manera precisa las distribuciones obtenidas experimentalmente por tomografía digital y por absorción atómica.

Al aumentar la densidad de corriente a $5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ el modelo predice nuevamente una distribución de depósito metálico uniforme. No obstante, las mediciones experimentales

indican una distribución menos uniforme en donde hay una mayor cantidad de depósito concentrado a la entrada del reactor. Las menor uniformidad de las distribuciones experimentales apunta a que el reactor se encuentre operando en condiciones de control por transferencia de masa. Esto tiene sentido si se revisa nuevamente la Figura 5.26 en donde se presentaron los perfiles de concentración de cobre en la solución y la superficie del electrodo. Más aún, esta distribución es consistente con los valores obtenidos para la conversión de cadmio y de eficiencia de corriente mostrados en la Tabla 5.6. Diferencias similares fueron observadas por Alkire y Ng (1977) al operar un reactor de flujo cruzado en condiciones por debajo de la condición de corriente límite. Las diferencias observadas por los autores se atribuyeron a que los parámetros cinéticos utilizados podrían no ser los mejores para representar el sistema modelado.

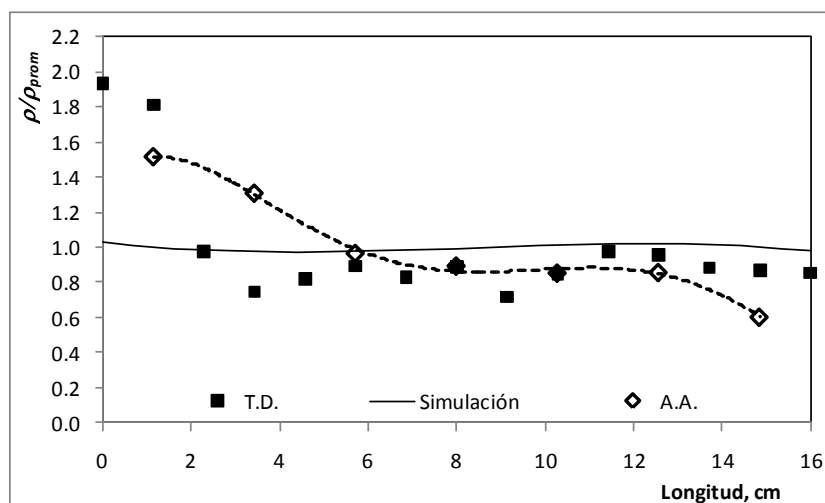


Figura 5.39. Distribuciones axiales de densidad del depósito metálico. $i = 5.2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

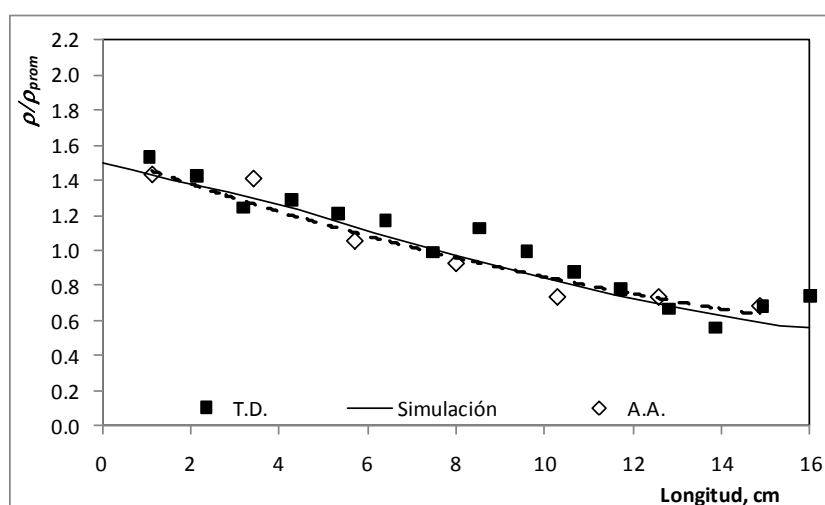


Figura 5.40. Distribuciones axiales de densidad del depósito metálico. $i = 10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $u = 0.5\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 160 ppm Cu, 205 ppm Cd.

La Figura 5.40 muestra la distribución del depósito metálico para una densidad de corriente de $10.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. A esta densidad de corriente el modelo predice una distribución menos uniforme en comparación a las calculadas en las Figuras 5.38 y 5.39 y reproduce correctamente los datos experimentales obtenidos por tomografía digital y por absorción atómica.

De manera general el modelo matemático propuesto en este trabajo describe de manera adecuada el reactor utilizado. No obstante se observaron diferencias entre las distribuciones de potencial teóricas y experimentales. Dichas diferencias pueden ser debidas a un efecto del cadmio sobre la velocidad de reacción del electrodeposición de cobre, o viceversa, en donde el segundo compuesto aumente la constante de reacción y disminuya así la resistencia a la transferencia de carga, con lo que se obtendrían perfiles de potencial menos negativos en comparación con los predichos por el modelo.

Por otra parte, resulta complicado comparar el modelo de este trabajo con otros, debido a que la mayoría de los modelos propuestos en la literatura para reactores de flujo cruzado utilizan como condición de frontera una superficie equipotencial en el plano correspondiente al separador de los compartimentos catódico y anódico (Alkire y Ng, 1974 y 1977; Fedkiw, 1981; Kreysa y Reynvaan, 1982; Rish y Newman, 1984; Xu et al, 1992; Xu et al, 1993; Sun et al, 1995), mientras que en este trabajo se utiliza como condición de frontera la corriente eléctrica aplicada al sistema. Dicha condición de frontera de superficie equipotencial no es necesariamente válida, como se observa a partir de las distribuciones de potencial calculadas. Además, este trabajo toma en consideración un segundo compuesto que se deposita de manera simultánea, junto con la reacción de producción de hidrógeno.

A partir de los resultados obtenidos, es claro que para sistemas con más de una especie electroactiva presente, es indispensable realizar cálculos de distribuciones de potencial y corriente, tomando en cuenta aquellas especies cuyas concentraciones sean del mismo orden de magnitud, así como aquellas reacciones parásitas que puedan ocurrir en la ventana de potencial dentro de la que opera el reactor. El no considerar estas reacciones conllevará a sobrestimar la caída de potencial en el electrodo, con un consecuente análisis incompleto del reactor o bien un diseño poco eficiente del mismo. En el caso de la eliminación simultánea de dos compuestos, los resultados indican que se pueden recuperar los metales con cierto grado de selectividad, lo cual puede notarse tanto en los resultados

experimentales, como los teóricos que se muestran en la Tabla 5.6. Sin embargo, a pesar de que a bajas corrientes eléctricas es posible obtener un depósito concentrado de cobre, las conversiones por paso son bajas, lo que además conlleva a una distribución de corriente bastante uniforme. Por el contrario, si el único interés es remover las especies que se encuentren presentes en la solución a tratar es más recomendable aplicar una mayor corriente eléctrica siempre que la reacción de producción de hidrógeno no se convierta en un inconveniente importante que disminuya la eficiencia del equipo.

A pesar de que los resultados que se muestran en este trabajo corresponden al estado estacionario es importante tomar en cuenta los cambios en el electrodo, así como en el electrolito, que ocurrirán debido a la formación de una nueva fase. Dichos cambios afectarán la conductividad eléctrica de ambas fases y la porosidad del electrodo, lo que tendrá como consecuencia una distribución de coeficientes de transferencia de masa locales debido al bloqueo preferencial de ciertas zonas del electrodo en las que se favorece el depósito metálico. La razón por la cual en este trabajo se reportaron resultados en estado estacionario es que los cambios que ocurren en el sistema son lentos en relación al tiempo de residencia del fluido dentro del reactor. Sin embargo es importante considerar los cambios que ocurrirán en el desempeño del reactor a tiempos de operación más largos en relación a los considerados en este sentido debido a los cambios en las propiedades del sistema. Consecuentemente, los resultados reportados aquí podrían utilizarse como una primera aproximación para calcular las distribuciones de potencial, corriente y depósito a tiempos prolongados.

6. Conclusiones.

Se propuso un modelo bidimensional para un reactor electroquímico de flujo cruzado para la recuperación electrolítica simultánea de cobre y cadmio en modo de operación a corriente constante. Se investigó el efecto de la corriente eléctrica aplicada al sistema y se hicieron cálculos de distribuciones de potencial, corriente y depósito metálico, a diferentes corrientes eléctricas aplicadas al reactor.

Los parámetros cinéticos utilizados en el modelo se obtuvieron por medio de experimentos de cronoamperimetría en una celda de microelectrólisis, mientras que los coeficientes de dispersión axial y de transferencia de masa globales se obtuvieron en la celda utilizada en los experimentos de electrólisis. Los primeros se obtuvieron por medio de experimentos de distribución de tiempos de residencia, mientras que los segundos, por medio de voltamperimetría lineal.

Las curvas de distribución de tiempos de residencia mostraron un comportamiento muy aproximado al de un reactor de flujo pistón con desviaciones que pueden representarse por medio de un término de dispersión axial. Los picos observados a flujo bajos sugieren fenómenos de canalización o de flujo preferencial, mientras que el desplazamiento de las curvas hacia tiempos menores es indicativo de la presencia de zonas estancadas dentro del reactor. El cambio del distribuidor de fluido utilizado en este reactor de laboratorio ayudaría a resolver las anomalías mencionadas anteriormente. No obstante el modelo de dispersión utilizado en este trabajo para calcular el coeficiente de dispersión no permitió describir correctamente la DTR cuando el flujo alimentado fue de $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ por lo que se requiere de un mejor modelo que considere la presencia de zonas estancadas y de canalizaciones.

Por parte de la determinación de los coeficientes de transferencia de masa se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales con la correlación propuesta entre el coeficiente de masa y el flujo de alimentación, en términos de los números adimensionales de Sherwood y de Reynolds. Los resultados obtenidos fueron consistentes con aquellos reportados en la literatura por otros investigadores. La correlación obtenida fue la siguiente: $Sh = 2.3Re^{0.54}Sc^{1/3}$.

También se realizaron experimentos de electrólisis para remover cobre y cadmio de soluciones modelo y comparar los mismos con los resultados obtenidos por medio de simulaciones. Los experimentos mostraron que a las condiciones de flujo y corriente eléctrica aplicada estudiadas es posible remover 70% de los iones metálicos presentes en el sistema en condiciones de corriente límite. Este valor puede aumentar modificando el tiempo de residencia del reactor o bien, mejorando la transferencia de masa en el sistema. Además se obtuvieron eficiencias de corriente cercanas al 100, 75 y 66% para densidades de corriente de 1.7, 5.2 y 10.4 A·m⁻², las cuales fueron reproducidas adecuadamente por el modelo. La disminución en la eficiencia de corriente en los dos últimos casos se debió a la reacción secundaria de generación de hidrógeno.

Asimismo se realizaron mediciones de potencial eléctrico a lo largo de la dirección axial durante los experimentos de electrólisis, mientras que para el caso de las distribuciones de corriente se realizaron tomografías de rayos X a los electrodos empleados en los experimentos de electrólisis. A partir de las imágenes obtenidas se determinaron las distribuciones experimentales del depósito metálico a lo largo del electrodo y se compararon con mediciones hechas por absorción atómica.

En relación a las distribuciones experimentales de potencial de electrodo se observaron algunas diferencias en comparación con los resultados teóricos. De manera general se observaron potenciales menos negativos en los resultados experimentales, aunque la tendencia observada fue la misma que en los resultados teóricos. Estas diferencias podrían deberse a la formación de un electrodeposición que se forme a potenciales de electrodo menos negativos en relación a los potenciales de equilibrio de las reacciones de electrodeposición de cada uno de los metales presentes.

Las reconstrucciones bidimensionales de las distribuciones de depósito metálico en el electrodo mostraron que el modelo reproduce adecuadamente los resultados experimentales, en donde, de manera general el depósito se concentra a la entrada del reactor, cerca de la membrana iónica que separa el compartimento catódico del anódico. Más aún, al calcular las distribuciones experimentales del depósito metálico en la dirección axial se observó consistencia con los resultados teóricos. Las principales diferencias se observaron al aplicar una densidad de corriente de 5.2 A·m⁻² y se atribuyeron a una menor velocidad de reacción del electrodeposición de cadmio en comparación con lo esperado por el modelo que da lugar a

una distribución de depósito metálico en la que es sólo el cobre se deposita en condiciones de corriente límite que ocasiona una distribución experimental menos uniforme que la calculada teóricamente.

Los resultados de este estudio indican que el modelado matemático es una herramienta eficaz que permite obtener aproximaciones del comportamiento de un reactor electroquímico en tiempos cortos y con un costo relativamente bajo, asociado a la obtención de los parámetros que se requieren para poder realizar simulaciones. Es importante recalcar que este tipo de herramientas matemáticas es de gran ayuda en el análisis, diseño y evaluación de estos sistemas, con el objetivo de garantizar un eficiente uso del volumen entero del electrodo.

Finalmente, como perspectivas de trabajo a futuro se tiene extender el alcance del modelo al considerar la presencia de reacciones homogéneas, más particularmente la formación de hidróxidos como una función de la concentración de protones en la interfase del electrodo. Para ello también es necesario considerar los protones como una especie electroactiva, junto con los iones metálicos presentes en solución, para calcular el pH de la solución y determinar así la formación de una posible capa de hidróxidos que modifique la conductividad del electrodo.

Por otra parte es importante recordar que el sistema se estudió en estado pseudo-estacionario, no obstante, el cambio de las propiedades del sistema como consecuencia del crecimiento de una nueva fase sobre la superficie del electrodo tendrá efectos en las distribuciones de potencial y densidad de corriente, y del comportamiento general del sistema. Para ello es necesario analizar el sistema en estado transitorio para evaluar el desempeño del reactor electroquímico a tiempos prolongados, cuando se haya depositado una cantidad considerable de depósito metálico a lo largo del electrodo, o en zonas específicas del mismo.

7. Bibliografía

- Adams, G.B, Hollandswordth, R.P., Bennion, D.N., “*Electrochemical Oxidation of Ferrous Iron in Very Dilute Solutions*”. J. Electrochem. Soc., 122, 1043 (1975).
- Alkire, R., Gould, R.M., “*An Engineering Model for Electro-Organic Synthesis in Continuous Flow-Through Porous Electrodes*”. J. Electrochem. Soc., 127, 605 (1980).
- Alkire, R., Gracon, B., “*Flow-Through Porous electrodes*”. J. Electrochem. Soc., 122, 1594 (1975).
- Alkire, R., Ng, P.K., “*Two-dimensional current distribution within a packed-bed electrode electrochemical flow reactor*”, J. Electrochem. Soc., 121, 95 (1974).
- Alkire, R., Ng, P.K., “*Studies on flow-by porous electrode having perpendicular directions of current and electrolyte flow*”. J. Electrochem. Soc., 124, 1220 (1977).
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1980).
- Bockris, J.O’M., Reddy, A.K.N., *Electroquímica Moderna*. Vol. 2, Reverté, Barcelona (1980)
- Bortels, L., Van den Bosche, B., Deconinck, J., “*Analytical solution for the steady-state diffusion and migration. Application to the identification of Butler-Volmer electrode reaction parameters*”. J. Electroanal. Chem., 422, 161 (1997)
- Brennsteiner, A., Zondlo, J.W., Stiller, A.H., Stansberry, P.G., Tian, D., Xu, Y., “*Environmental pollution control devices based on novel forms of carbon: heavy metals*”. Energy & Fuels, 11, 348 (1997).
- Brown, C.J., Pletcher, D., Walsh, F.C., Hammond, J.K., Robinson, D., “*Studies of three-dimensional electrodes in the FM01-LC laboratory electrolyser*”. J. Appl. Electrochem., 24, 95 (1994).
- Brown, G.M., Posey, A., “*Experimental verification of a simplified model for porous electrode electrochemical reactors*”. J. Electrochem. Soc., 128, 306 (1981).
- Bryson, A.W., Dardis, K.A., “*A Mechanistic Model of a Packed-bed Electrode Cell to Remove Metal Ions from Dilute Effluent Solutions*”.
- Cabán, R., Chapman, T.W., *Statistical analysis of electrode kinetics measurements-copper deposition from CuSO₄-H₂SO₄ solutions*. J. Electrochem. Soc., 124, 1371 (1977).
- Carberry, J.J., *Chemical and catalytic reaction engineering*. McGraw Hill (1976).

-
- Carta, R., Palmas, S., Polcaro, A.M., Tola, G., “*Behaviour of a carbón felt flow by electrodes. Part I: Mass transfer characteristics*”. J. Appl. Electrochem., 21, 793 (1991).
- Cheng, C.Y., Kelsall, G.H., Pilone, D., “*Modelling potentials, concentrations and current densities in porous electrodes for metal recovery from dilute aqueous effluents*”. J. App. Electrochem., 35, 1191 (2005).
- Cifuentes, L., Simpson, *Temperature dependence of the cathodic and anodic kinetics in a copper electrowinning cell based on reactive electrodialysis*. J., Chem. Eng. Sci., 60, 4915 (2005).
- Cole, A.F.W., Gordon, A.R., *The diffusion of copper sulfate in aqueous solutions of sulfuric acid*. J. Phys. Chem., 733 (1934).
- Cowlard, F.C., Lewis, F.C., *Vitreous Carbon – A New Form of Carbon*
- Doherty, T., Sunderland, J.G., Roberts, E.P.L., Pickett, D.J., “*An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode*”. Electrochimica Acta, 41, 519 (1996).
- Doulakas, L., Novy, K., Stucki, S., Comninellis, Ch., “*Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from synthetic mixture by selective electrodeposition in chloride solution*”. Electrochimica Acta, 46, 349 (2000).
- Dudek, D.A., Fedkiw, P.S., *Electrodeposition of copper from cuprous cyanide electrolyte I. Current distribution on a stationary disk*. J. Electroanal. Chem., 474, 16 (1999a).
- Dudek, D.A., Fedkiw, P.S., *Electrodeposition of copper from cuprous cyanide electrolyte II. Current distribution on a rotating disk*. J. Electroanal. Chem., 474, 31 (1999b).
- Elsherief, A.E., *removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode*. Electrochimica Acta, 48, 2667 (2003).
- Fedkiw, P.S., “*Ohmic potential drop in flow-through and flow-by porous electrodes*”. J. Electrochem. Soc., 128, 831 (1981).
- Finlayson, B.A., *The method of weighted residuals and variational principles with application in fluid mechanics, heat and mass transfer*. Academic Press. New York (1972).
- Finlayson, B.A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. McGraw Hill. New York (1980).
- Fogler, H.S., *Elementos de la Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Prentice Hall, México (2001).
- Fiedrich, J.M., Ponce de León, C., Reade, G.W., Walsh, F.C., *Reticulated vitreous carbon as an electrode material*. J. Electroanalytical Chem., 561, 203 (2004).
-

-
- Froment, G.F., Bischoff, K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley and Sons, New York (1990).
- Grau, J.M., Bisang, J.M., "Cadmium removal from aqueous sulphate solutions by treatment with iron felts ". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 398 (1998).
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., *Instrumental methods in electrochemistry*. Ellis Horwood Limited, Southampton (1993).
- Himmelblau, D.M., Bischoff, K.B., *Análisis y simulación de procesos*. Reverté, Barcelona (1992).
- Kreysa, G., Reynvaan, C., *Optimal design of packed bed cells for high conversions*. *J. Appl. Electrochem.*, 12, 241 (1982).
- Huerta Garrido, M.E., Pritzker, M.D., *EIS and statistical analysis of copper electrodeposition accounting for multi-component transport and reactions*. *J. Electroanal. Chem.*, 594, 118 (2006).
- Langlois, S., Coeuret F., "Flow-through and flow-by porous electrodes of nickel foam. Part IV : experimental electrode potential distributions in the flow-through and in the flow-by configurations". *J. App. Electrochem.*, 20, 740 (1990).
- López, O., Tesis de licenciatura: *Preparación y evaluación de un ánodo dimensionalmente estable (DSA) para la incineración electroquímica del colorante azul índigo contenido en una solución que simula un efluente textil*. UNAM (2007).
- Markovic, N.M., Gasteiger, H.A., Ross, P.N.Jr. *Copper electrodeposition on Pt(111) in the presence of chloride and (bi)sulfate: rotating ring-Pt(111) disk electrode studies*. *Langmuir*, 11, 4098 (1995).
- Mattson, E., Bockris, J.O'M, *Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system*. *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1586 (1959).
- Milora, C.J., Henrickson, J.F., Hahn, W.C., *Diffusion coefficients and kinetic parameters in copper sulfate electrolytes and in copper fluoborate electrolytes containing organic addition agents*. *J. Electrochem. Soc.*, 120, 488 (1973).
- Nava-M. de Oca, J.L., Sosa, E., Poce de León, C., Oropeza, M.T., *Effectiveness factors in an electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for the acid-cupric/copper cathode interface process*. *Chem. Eng. Sci.*, 56, 2695 (2001).
- Nava, J.L., Sosa, E., Carreño, G., Ponce de León, C., Oropeza, M.T., *Modelling of the concentration-time relationship based on global diffusion-charge transfer parameters in a flow-by reactor with a 3D electrode*. *Electrochimica Acta*, 51, 4210 (2006).
- Newman, J., Thomas-Alyea, K.E., *Electrochemical Systems*. (2004)
-

-
- Paulin, M., Hutin, D., Coeuret, F., *“Theoretical and Experimental Study of Flow-Through Porous Electrodes”*. J. Electrochem. Soc., 124, 180 (1977).
- Paunovic, M., Schlesinger, M., *Fundamentals of electrochemical deposition*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (1998).
- Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O., *Perry. Manual del Ingeniero Químico*. McGraw-Hill, México, 6ª Ed., Tomo I (1992).
- Peykova, M., Michailova, E., Stoychev, D., Milchev, A., *Galvanostatic studies of the nucleation and growth kinetics of copper in the presence of surfactants*. Electrochimica Acta, 16, 2595 (1995).
- Pickett, D., *Electrochemical Reactor Design*. Elsevier, Amsterdam (1977).
- Pilone, D., Kelsall, G.H., *“Prediction and measurement of multi-metal electrodeposition rates and efficiencies in aqueous acidic chloride media”*. Electrochimica Acta, 51, 3802 (2006).
- Pilone, D., Kelsall, G.H., *“Model of multiple metal electrodeposition in porous electrodes”*. J. Electrochem. Soc., 153, D85 (2006).
- Pletcher, D., Walsh, F.C., *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall, New York (1990).
- Pletcher, D., White, I., Walsh, F.C., Millington, J.P., *Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies*. J. Appl. Electrochem., 21, 659 (1991).
- Podlaha, E.J., Fenton, J.M., *“Characterization of a flow-by RVC electrode reactor for the removal of heavy metals from dilute solutions”*. J. Appl. Electrochem., 25, 299 (1995).
- Ponce de León, C., Pletcher, D., *The removal of Pb(II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell-the influence of the electrolyte medium*. Electrochimica Acta, 41, 533 (1996).
- Posey, F.A., *“Methods for the Calculation of Polarization in Porous Electrodes”*. J. Electrochem. Soc., 11, 1173 (1964).
- Prentice, G., *Electrochemical engineering principles*. Prentice Hall, New Jersey (1991).
- Reid, J.D., David, A.P., *Impedance behavior of a sulfuric acid-cupric sulfate/copper cathode interface*. J. Electrochem. Soc., 134, 1389 (1987).
- Reyes Cruz, V., Ponce de León, C., González, I., Oropeza, M.T., *Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions*. Hydrometallurgy, 65, 187 (2002).
- Reyes Cruz, V., González, I., Oropeza, M.T., *Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor*. Electrochimica Acta, 49, 4417 (2004).
-

- Risch, T., Newman, J., “*A theoretical comparison of flow-through and flow-by porous electrodes at the limiting current*”. J. Electrochem. Soc., 131, 2551 (1984).
- Rivera, F.F., Cruz-Díaz, M.R., Rivero, E.P., González, I., “*Analysis and interpretation of residence time distribution experimental curves in FM01-LC reactor using axial dispersion and plug dispersion exchange models with closed-closed boundary conditions*”. Electrochimica Acta 56 361 (2010).
- Roussar, I., Micka, K., Kimla, A., *Electrochemical Engineering I*. Elsevier Science (1986).
- Roussar, I., Micka, K., Kimla, A., *Electrochemical Engineering II*. Elsevier Science (1986b).
- Scott, K., *Electrochemical Reaction Engineering*. Academic Press, Inc., San Diego (1991).
- Scott, K., Paton, E.M., *An analysis of metal recovery by electrodeposition from mixed metal ion solutions-part II. Electrodeposition of cadmium from process solutions*. Electrochimica Acta, 38, 2191 (1993).
- Simonsson, D., “*A flow-by packed-bed electrode for removal of metal ions from waste waters*”. J. Appl. Electrochem., 14, 595 (1984).
- Sioda, R.E., *Distribution of potential in a porous electrode under conditions of flow electrolysis*. Electrochimica Acta, 16, 1569 (1971).
- Soltan, E.A., Nosier, S.A., Salem, A.Y., Manssur, I.A.S., Sedahmed, G.H., *Mass transfer behavior of a fixed-bed electrochemical reactor under different hydrodynamic conditions*. Chem. Eng. J., 91, 33 (2003).
- Storck, A., Enriquez-Granados, M.A., Roger, M., Electrochimica Acta, 27, 293 (1982).
- Sun, Y.P., Xu, W.L., Scott, K., “*An efficient method for solving the model equations of a two-dimensional packed bed electrode*”. J. App. Electrochem., 25, 755 (1995).
- Tentorio, A., Casolo-Ginelli, U., “*Characterization of reticulate, three-dimensional electrodes*”. J. Appl. Electrochem., 8, 195 (1978).
- Trainham, J.A., Newman, J., “*A Flow-Through Porous Electrode Model: Application to Metal-Ion Removal from Dilute Streams*”. J. Electrochem. Soc., 124 (1977).
- Trainham, J.A., Newman, J., “*The Effect of Electrode Placement and Finite Matrix Conductivity on the Performance of Flow-Through Porous Electrodes*”. J. Electrochem. Soc., 125, 58 (1978).
- Tramontina, J., Azambuja, D.S., Piatnicki, C.M.S., “*Removal of Cd²⁺ ion from diluted aqueous solutions by electrodeposition on reticulated vitreous carbon electrodes*”. J. Braz. Soc., 13, 469 (2002).
- Trinidad, P., Ponce de León, C., Walsh, F.C., “*The application of flow dispersion models to the FM01-LC laboratory filter-press reactor*”. Electrochimica Acta 52, 604 (2006).

Vázquez, L., Alvarez-Gallegos, A., Sierra, F.Z., Ponce de León, C., Walsh, F.C., “*Simulation of velocity profiles in a laboratory electrolyser using computational fluid dynamics*”. *Electrochimica Acta* 55, 3437 (2010).

Villadsen, J.V., Stewart, W.E., *Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation*. *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1483 (1967).

Walsh, F.C., “*Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion*”. *Pure Appl. Chem.*, 73, 1819 (2001).

Walsh, F.C., *A first course in electrochemical engineering*. The Electrochemical Consultancy (1993)

Wehner, J.F., Wilhelm, R.H., *Boundary conditions of flow reactor*. *Chem. Eng. Sci.*, 6, 89 (1956).

Wen, C.Y., Fan, L.T., *Models for Flow Systems and Chemical Reactors*. Marcel Dekker, New York (1975).

Xu, W.L., Ding, P., Yuan, W.K., “*The behavior of packed bed electrode reactor*”. *Chem. Eng. Sci.*, 47, 2307 (1992).

Xu, W.L., Liu, H.Z., Yuan, W.K., *Studies on packed bed electrochemical reactors*. *Progress in Natural Science*, 3, 181 (1993).

Apéndice A.

Generalidades sobre la termodinámica y cinética de reacciones electroquímicas.

A.1. Termodinámica de reacciones electroquímicas.

Las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas en las que participan al menos dos fases: el electrodo (fase sólida) y las especies reactivas presentes en el electrolito (fase líquida). Al igual que en las reacciones químicas heterogéneas, la espontaneidad de las reacciones electroquímicas está dada por criterios termodinámicos. La reacción general



es representativa de cualquier reacción de óxido – reducción en la que O representa la especie en su forma oxidada, R la especie en su forma reducida y ne^- el número de electrones transferidos en el proceso. Para que la reacción (A.1) se encuentre en equilibrio es necesario que se cumpla que la energía libre de Gibbs sea igual a cero. Sin embargo es necesario considerar que las especies involucradas en la reacción de transferencia de carga (A.1) son especies con carga por lo que la energía libre de Gibbs de los compuestos involucrados será alterada al cambiar el potencial eléctrico de las fases. De acuerdo con esto la expresión (A.2) define el potencial electroquímico de la especie i de la siguiente manera:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (\text{A.2})$$

El primer término del lado derecho de (A.2) corresponde al potencial químico de la especie mientras que el segundo término está asociado con el cambio en la energía libre ocasionado por modificar el potencial ϕ de la fase en la que el compuesto se encuentra.

Cuando la reacción (A.1) se encuentra en equilibrio se cumple lo siguiente:

$$\bar{\mu}_O^s + n\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_R^s \quad (\text{A.3})$$

Sustituyendo la definición de potencial electroquímico dada por la ecuación (A.2) para cada una de las especies involucradas se tiene la siguiente expresión:

$$\mu_O^s + z_O F \phi^s + n \mu_e^M - n F \phi_e^M = \mu_R^s + z_R F \phi^s \quad (\text{A.4})$$

Reacomodando los términos de la expresión (A.4) se tiene que la diferencia de potencial en el equilibrio puede expresarse de la siguiente manera (teniendo en cuenta que $z_O - z_R = n$):

$$\Delta \phi = \phi_e^M - \phi^s = \frac{1}{nF} (n \mu_e^M + \mu_O^s - \mu_R^s) \quad (\text{A.5})$$

en donde el equilibrio químico de la especie i , μ_i , puede expresarse como sigue:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{A.6})$$

al sustituir la expresión anterior en (A.5) se llega a la siguiente igualdad:

$$\Delta \phi = \Delta \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right) \quad (\text{A.7})$$

Debido a que la diferencia de potenciales de la ecuación (A.7) no puede medirse directamente es necesario utilizar una celda electroquímica con un electrodo de referencia que permita medir entonces la diferencia de potencial. Cuando se utiliza como referencia el electrodo normal de hidrógeno la expresión (A.7) queda como:

$$E_e = \Delta \phi - \Delta \phi_{ENH} = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right) \quad (\text{A.8})$$

en donde por convención el valor de $\Delta \phi_{ENH}$ se toma como cero para cualquier temperatura.

La expresión (A.8) es conocida como la ecuación de Nernst, en donde E_e^0 es el potencial estándar de electrodo.

A.2. Cinética de reacciones electroquímicas.

En el caso de las reacciones electroquímicas la velocidad de reacción además de ser una función de la temperatura presenta también una dependencia con la diferencia de potencial existente en la interfase formada entre la superficie del electrodo y la solución. A continuación se presenta un modelo cinético derivado a partir del concepto de potencial electroquímico que se presentó en la sección anterior [Bard (1980) y Greef (1993)].

Partiendo de la reacción (A.1) para una transferencia de carga monoelectrónica se tienen las siguientes expresiones cinéticas, asumiendo una dependencia de primer orden con respecto a las concentraciones de O y R :

$$\bar{r} = \bar{k}c_O \quad (\text{A.9a})$$

$$\bar{r} = \bar{k}c_R \quad (\text{A.9b})$$

En relación a las constantes heterogéneas de pseudoprimer orden se hace la suposición de que éstas obedecen la ley de Arrhenius, de tal manera que puede expresarse como sigue:

$$\bar{k} = B \exp\left(\frac{-\Delta\bar{G}_f^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{A.10a})$$

$$\bar{k} = B \exp\left(\frac{-\Delta\bar{G}_b^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{A.10b})$$

Al igual que en el caso del potencial electroquímico, la energía libre del complejo activado, $\Delta\hat{G}_f^\ddagger$, que aparece en el argumento de la exponencial de la ecuación (A.10) está compuesta por una contribución química y otra eléctrica:

$$\Delta\bar{G}_f^\ddagger = \Delta G_f^\ddagger + (\Delta G_f^\ddagger)_e \quad (\text{A.11a})$$

$$\Delta\bar{G}_b^\ddagger = \Delta G_b^\ddagger + (\Delta G_b^\ddagger)_e \quad (\text{A.11b})$$

La contribución de ambas partes se muestra en la Figura A.1 [Bard (1980)].

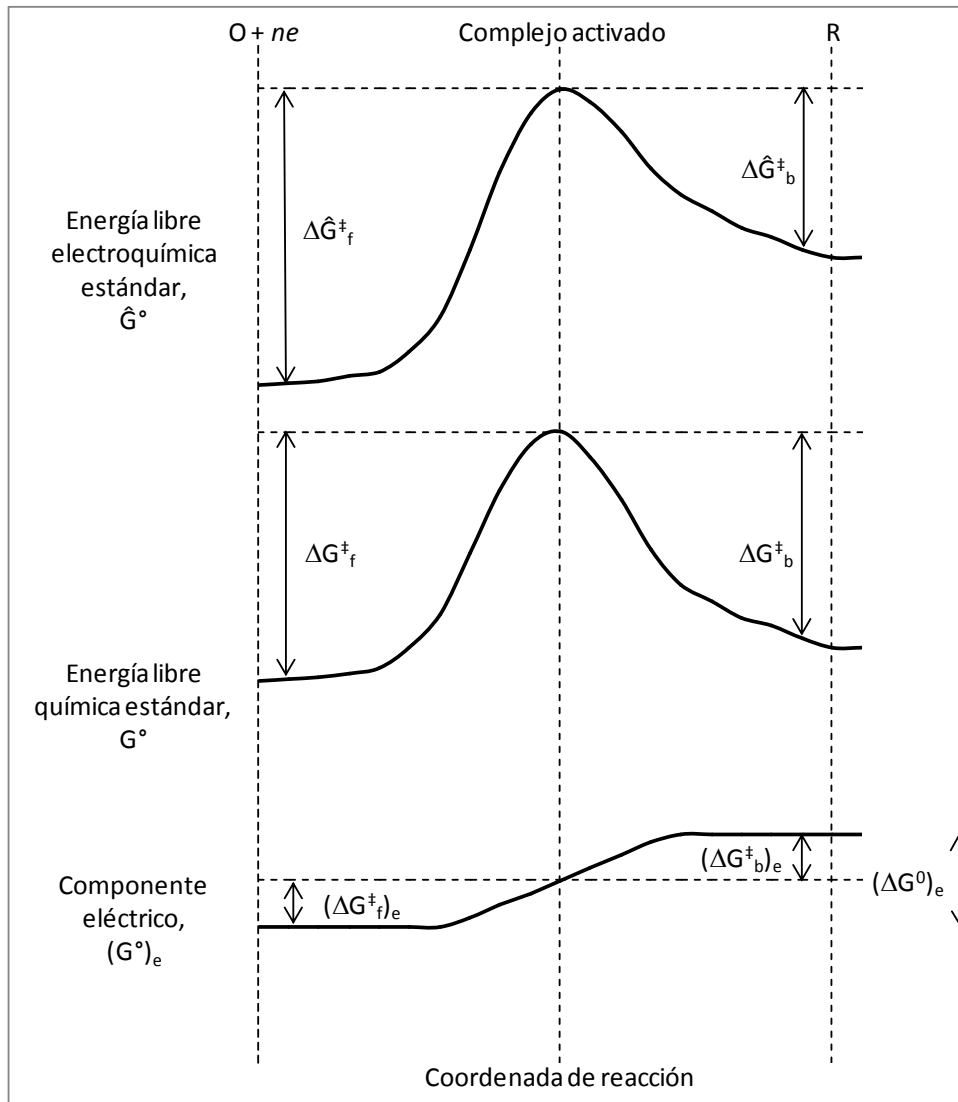


Figura A.1. Separación de la energía libre en sus componentes químico y eléctrico.

La siguiente suposición consiste en asumir que las componentes eléctricas de la energía libre electroquímica son fracciones del cambio en la energía libre eléctrica entre R y $O+ne$. Si la fracción de energía libre eléctrica se representa por α se tiene lo siguiente:

$$(\Delta G_f^\ddagger)_e = \alpha(\Delta G^0)_e \tag{A.12a}$$

$$(\Delta G_b^\ddagger)_e = -(1-\alpha)(\Delta G^0)_e \tag{A.12b}$$

$$(\Delta G^0)_e = nF(\phi^M - \phi^S) \tag{A.13}$$

Por otra parte, el potencial del electrodo, E , se relaciona con la diferencia de potenciales en cualquier escala en la interfase a través de una constante, c , se tiene:

$$(\Delta G^0)_e = nF(E - c) \quad (\text{A.14})$$

Al sustituir (A.14) en (A.12) y posteriormente en (A.11) se tiene la siguiente expresión para la energía libre electroquímica:

$$\Delta \bar{G}_f^\mp = \Delta G_f^\mp + \alpha nF(E - c) \quad (\text{A.15a})$$

$$\Delta \bar{G}_b^\mp = \Delta G_b^\mp - nF(1 - \alpha)(E - c) \quad (\text{A.15b})$$

Si la velocidad de reacción global está dada por

$$r = \bar{r} - \bar{r} = \bar{k}c_O - \bar{k}c_R \quad (\text{A.16})$$

entonces:

$$r = B \exp\left(\frac{-\Delta G_f^\mp}{RT} + \frac{\alpha nFc}{RT} - \frac{\alpha nFE}{RT}\right) c_O - B \exp\left(\frac{-\Delta G_b^\mp}{RT} + \frac{-(1-\alpha)nFc}{RT} + \frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right) c_R$$

A una temperatura dada los dos primeros términos en las exponenciales de la expresión anterior son constantes respecto a variaciones del potencial en la interfase por lo que la expresión anterior puede simplificarse de la siguiente manera:

$$r = \bar{k}^0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) c_O - \bar{k}_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right) c_R \quad (\text{A.17})$$

Al multiplicar la expresión anterior por $-nFA$ (el signo menos es por convención para que las corrientes de reducción, o catódicas, sean negativas) la velocidad de reacción puede relacionarse con la corriente, por lo que:

$$I = nFA\bar{k}^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right) c_R - nFA\bar{k}_0 \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) c_O \quad (\text{A.18})$$

Cuando el sistema está en equilibrio la corriente neta del sistema es cero, sin embargo, hay un flujo de corriente que permite mantener el equilibrio dinámico de la

reacción (A.1). A esta corriente se le conoce como corriente de intercambio y está dada por la siguiente expresión, que puede obtenerse mediante la manipulación algebraica de la ecuación (A.18) para el caso particular en el que $E = E_{eq}$:

$$I_0 = nFAk^0 c_O^{(1-\alpha)} c_R^\alpha \quad (\text{A.19})$$

En este momento es conveniente introducir una nueva variable, llamada sobrepotencial, y que es una medida del grado de alejamiento de un sistema del equilibrio en relación al potencial aplicado en el electrodo:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{A.20})$$

A partir de las definiciones de corriente de intercambio y de sobrepotencial la ecuación (A.18) puede expresarse de la siguiente manera:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_A n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_C n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{A.21})$$

La expresión anterior se conoce comúnmente como la ecuación de Butler-Volmer y se utiliza para cuantificar la cinética de un gran número de procesos electroquímicos monoelectrónicos, sin embargo, es necesario tener en cuenta que otros procesos además de la transferencia electrónica puede ocurrir. Al respecto la figura A.2 muestra un esquema general de los procesos que pueden suceder en una reacción electroquímica.

En la figura A.2 el paso relativo a la reacción de transferencia de carga entre el electrodo y la especie reactiva es lo que esencialmente distingue a una reacción electroquímica de una reacción química heterogénea. Sin embargo, también se observa la presencia de otros procesos que pueden ocurrir en serie o paralelo con las reacciones de transferencia de carga y que también son típicos de las reacciones químicas heterogéneas como son el caso de procesos de adsorción-desorción, la presencia de reacciones químicas homogéneas y el transporte de masa a la superficie del electrodo para que la reacción electroquímica se lleve a cabo.

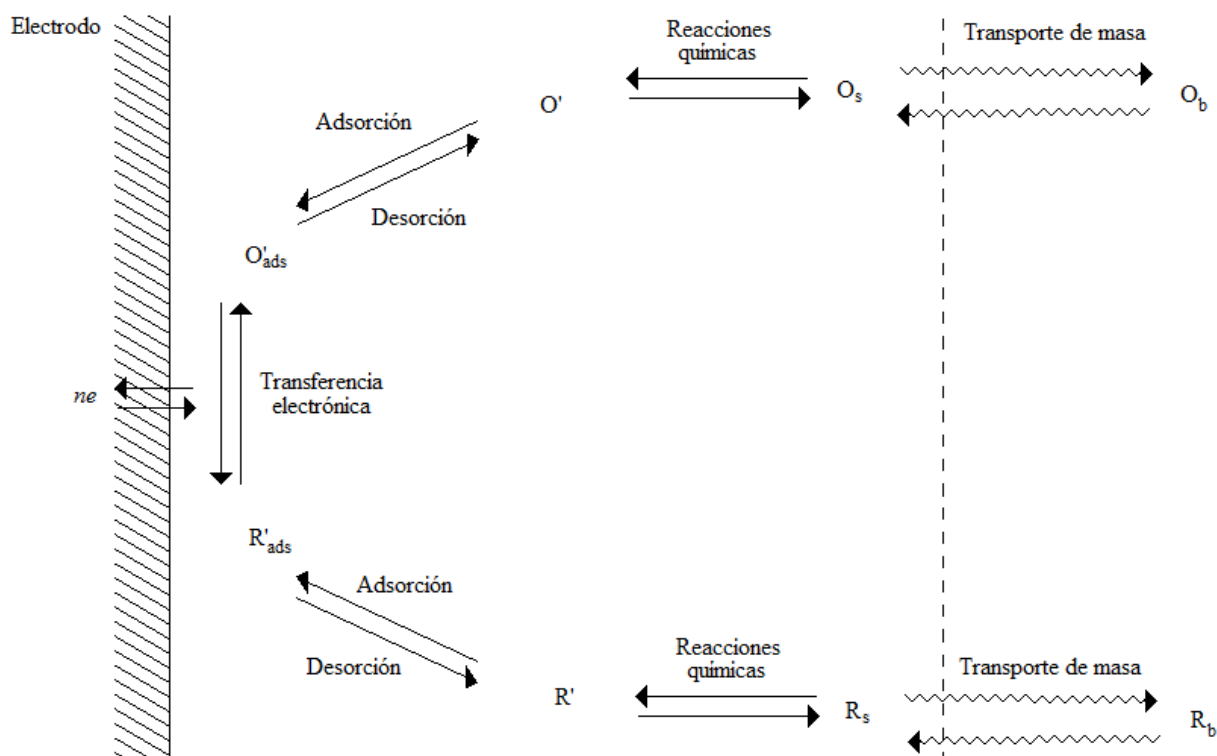


Figura A.2. Esquema de los procesos que tienen lugar en una reacción electroquímica general.

Por otra parte, la figura A.3 muestra una curva $i - \eta$ típica de una reacción de electroreducción, como en el caso de (A.1); en la figura se distinguen 3 zonas que se explican adelante.

En la figura A.3 se aprecia una zona de control por transferencia de carga a bajos potenciales en donde la concentración en la superficie del electrodo es la misma que la del seno de la solución. En esta zona la cinética de la reacción está determinada únicamente por la velocidad de transferencia electrónica. A potenciales más negativos se localiza la zona de control mixto en donde la concentración de la especie electroactiva sobre la superficie del electrodo es menor que en la solución, debido a que la velocidad de reacción es mayor y ocasiona la formación de gradientes de concentración en la interfase; en esta zona la tasa de transferencia de carga y el transporte de masa se llevan a cabo con velocidades similares. Finalmente se encuentra la zona de control por transferencia de masa en donde la velocidad de transferencia de carga es mucho mayor que la velocidad a la que el reactivo se transfiere desde el seno de la solución al electrodo por lo que la concentración en la superficie del mismo es casi cero. La velocidad de reacción en esta zona está determinada por la velocidad de transferencia de masa y el valor que toma la corriente en este dominio de potenciales se conoce como *corriente límite*.

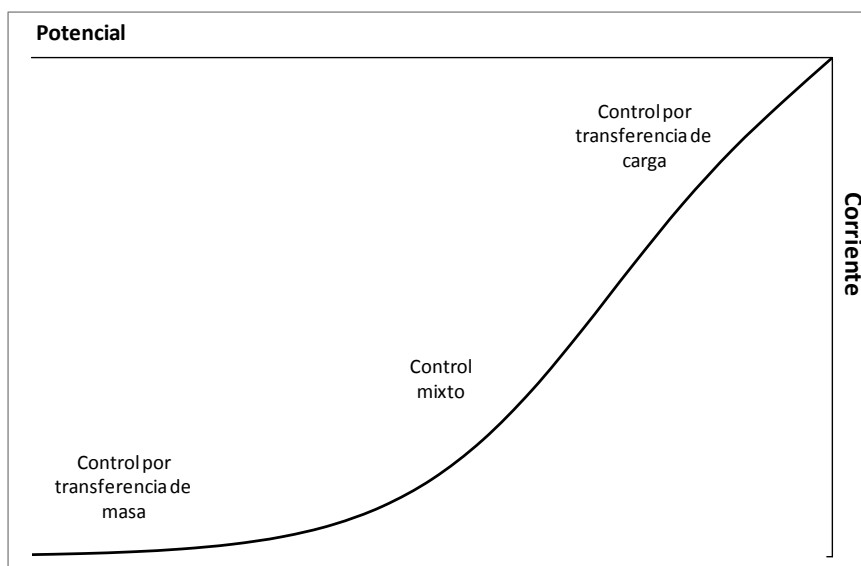


Figura A.3. Curva corriente – potencial para una cinética Butler-Volmer.

La figura A.3 también es conocida como curva de polarización. La polarización de un electrodo es el cambio que experimenta el potencial de un electrodo en relación al potencial de equilibrio al paso de una corriente. Mientras mayor sea el cambio en el potencial al paso de esta corriente mayor es el grado de polarización del electrodo.

Por último es importante recalcar que esta sección no pretende más que ser una breve introducción a los procesos electroquímicos en donde se presentan algunas ecuaciones relacionadas con el equilibrio y la cinética de este tipo de sistemas. Se intentó, empero, hacer notar algunas diferencias y similitudes existentes entre las reacciones electroquímicas y las reacciones químicas heterogéneas. De cualquier forma se sugiere consultar textos especializados de electroquímica para una mayor profundización en los temas que se presentaron en este apartado.

Apéndice B.

Desarrollo de las ecuaciones del modelo para un reactor electroquímico de flujo cruzado.

En la primera parte de este apéndice se derivan las ecuaciones generales que describen el comportamiento de un reactor electroquímico de flujo cruzado. A partir de estas ecuaciones se deriva el modelo particular utilizado en este trabajo para describir el sistema de la Figura B.1.

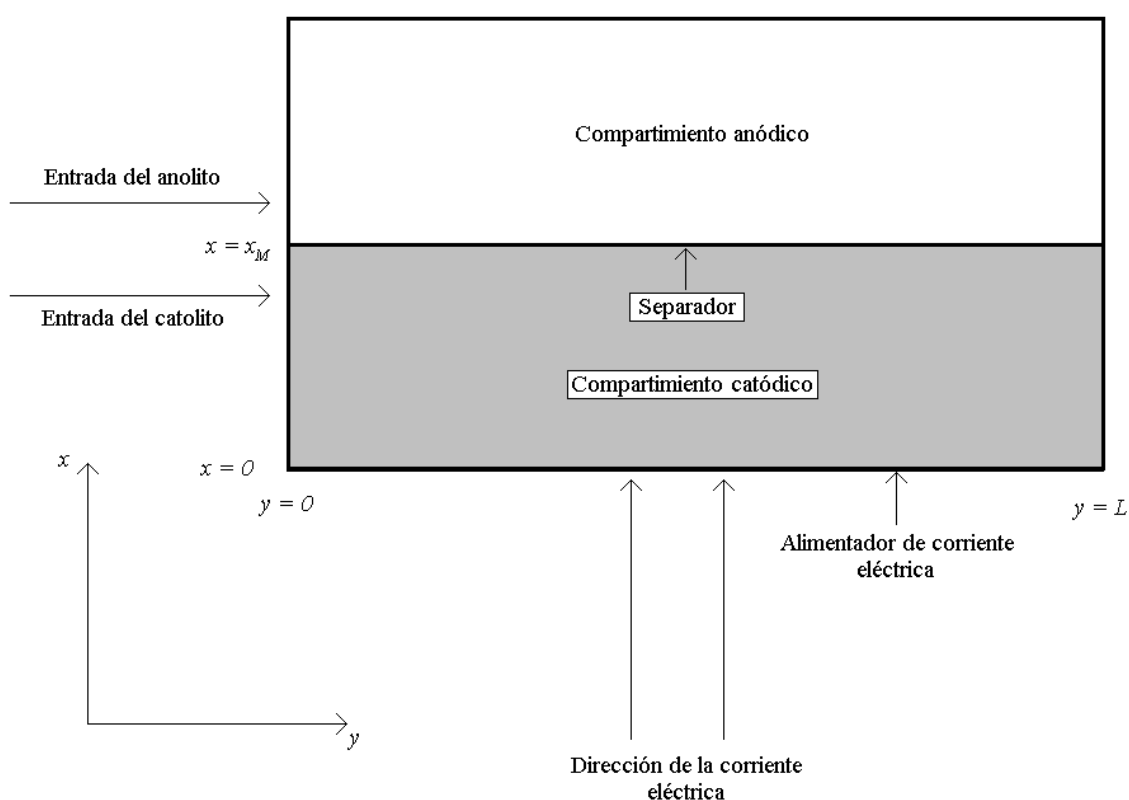


Figura B.1. Reactor electroquímico de flujo cruzado.

El reactor que se muestra en la figura B.1 se encuentra dividido en dos compartimentos por una membrana permeable: en el compartimento catódico se ubica el electrodo poroso de trabajo y es en donde ocurren las reacciones de electrodeposición junto con la reacción de producción de hidrógeno. En el compartimento anódico se encuentra el contraelectrodo en donde ocurre la reacción de desprendimiento de oxígeno a partir de la descomposición del solvente – agua en este caso –. La dirección y del plano cartesiano corresponde a la dirección del flujo del electrolito en el sistema mientras que la dirección x , a la dirección de la corriente eléctrica.

Las ecuaciones que se derivan a continuación corresponden a un modelo pseudoheterogéneo en el que el electrodo y el electrolito se consideran como fases continuas distintas en donde la estructura detallada de la matriz porosa del electrodo se desconoce y por ello se considera desde un punto de vista macroscópico como un medio poroso.

Para derivar las ecuaciones del modelo del sistema se comienza por definir un elemento diferencial de volumen (EDV) como el que se muestra en la figura B.2.

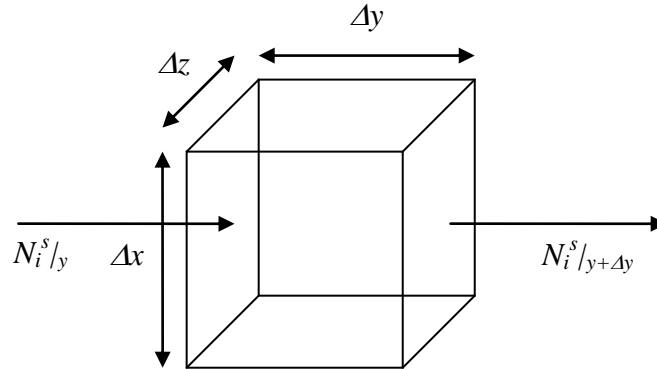


Figura B.2. Elemento diferencial de volumen.

En adelante los superíndices s y e se utilizan para distinguir las fases que se consideran y que corresponden a la solución en donde se encuentran las especies reactivas y al electrodo, respectivamente. De esta manera, en la figura B.2 el término $N_i^s|_y$ representa el flujo del componente i en la fase s que entra al elemento de volumen por la superficie ubicada en el plano $y = y$. Así, el flujo total de i que entra por esta superficie está dado por la siguiente expresión:

$$\varepsilon \Delta x \Delta z N_i^s \Big|_y \quad (\text{B.1})$$

en donde ε representa la fracción volumétrica de la fase s en el EDV. De manera semejante el flujo total de materia que sale del EDV por el plano ubicado en $y = y + \Delta y$ es:

$$\varepsilon \Delta x \Delta z N_i^s \Big|_{y+\Delta y} \quad (\text{B.2})$$

En el sistema es necesario tomar en cuenta además las reacciones químicas homogéneas que ocurren en el electrolito en las que la especie i esté involucrada. En esta

categoría se pueden incluir reacciones de complejación y cualquier otra que ocurra en la solución y que no involucre transferencia de electrones con el electrodo:

$$\varepsilon \Delta x \Delta z \Delta y v_i R_i^s \quad (\text{B.3})$$

En la ecuación B.3 R_i^s es la velocidad de reacción homogénea, por unidad de volumen, mientras que v_i es el coeficiente estequiométrico que para el caso de reactivos toma un valor negativo y, para productos, positivo.

También se considera el transporte de materia entre las fases s y e . Este se caracteriza por el uso de un coeficiente de transferencia de masa que depende fuertemente de las propiedades del fluido y de la hidrodinámica del sistema, multiplicado por la diferencia de concentraciones – o actividades para ser más precisos – del compuesto i entre las fases en las que ocurre la transferencia de materia. Este término depende, por supuesto, del área de contacto entre estas dos fases, denotada en este trabajo por a_e , que es un término de área de contacto volumétrica. Así, el flujo de la especie i que entra/sale de la fase s como consecuencia del transporte en la interfase formada con la fase e está dado por la siguiente expresión:

$$\Delta x \Delta z \Delta y k_m a_e (c_i^s - c_i^e) \quad (\text{B.4})$$

Finalmente, el balance de materia para el especie i en el EDV queda de la siguiente manera:

$$\varepsilon \Delta x \Delta z \Delta y \frac{\partial c_i^s}{\partial t} = \varepsilon \Delta x \Delta z N_i^s \Big|_y - \varepsilon \Delta x \Delta z N_i^s \Big|_{y+\Delta y} - \Delta x \Delta z \Delta y k_m a_e (c_i^s - c_i^e) + \varepsilon v_i \Delta x \Delta z \Delta y R_i^s \quad (\text{B.5})$$

Dividiendo ambos lados de la ecuación por $\Delta x \Delta y \Delta z$ y tomando el límite cuando $\Delta y \rightarrow 0$ se llega a la siguiente expresión:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i^s}{\partial t} = -\varepsilon \frac{\partial N_i^s}{\partial y} - k_m a_e (c_i^s - c_i^e) + \varepsilon v_i R_i^s \quad (\text{B.6})$$

Evidentemente el análisis anterior puede extenderse sin ningún problema al transporte del compuesto i en las otras dos direcciones del plano cartesiano. Al repetir el procedimiento anterior en las direcciones x y z la expresión a la que se llega es la siguiente:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i^s}{\partial t} = -\varepsilon \nabla N_i^s - k_m a_e (c_i^s - c_i^e) + \varepsilon v_i R_i^s \quad (\text{B.7})$$

La ecuación B.7 derivada a partir de un balance de materia en un EDV describe el transporte de la especie i en la fase s . En el caso del reactor electroquímico que se modela en este trabajo se considera que la reacción ocurre en la superficie del electrodo por lo que en las ecuaciones B.6 y B.7 no se observa este término, que, sin embargo, está acoplado con los fenómenos que ocurren en la superficie del electrodo (fase e) a través del término de transporte interfacial (ecuación B.4).

Antes de continuar con las ecuaciones que describen lo que sucede en la superficie del electrodo es necesario especificar los mecanismos que contribuyen al transporte de la especie i en la fase s . Debido a la presencia de especies cargadas, además de considerar los términos de transporte convectivo y difusivo, es necesario tomar en cuenta el transporte de estas especies como consecuencia de la fuerza ejercida sobre éstas por el campo eléctrico. La ecuación B.8 contiene la contribución de distintos mecanismos al flux total de la especie i .

$$N_i^s = -D_i \frac{\partial c_i^s}{\partial y} + u c_i^s - F z_i u_i c_i^s \frac{\partial \phi^s}{\partial y} \quad (\text{B.8})$$

En la ecuación B.8 u representa la velocidad superficial del electrolito mientras que u_i corresponde a la movilidad iónica de la especie i . Este último parámetro corresponde a la velocidad de migración de un ión dividida por la intensidad del campo eléctrico y tiene unidades de $(\text{cm} \cdot \text{mol/s})(\text{J/cm})^{-1}$ (Roussar, 1986). Como se puede ver en la misma ecuación el transporte de especies cargadas como consecuencia del campo eléctrico introduce una variable más en las ecuaciones del modelo, la cual corresponde al potencial de la solución.

Dado que en el modelo se consideran los gradientes de concentración en la interfase solución-electrodo (fases s y e , respectivamente) es necesario conocer lo que sucede en la superficie del electrodo para poder determinar el valor de la concentración del compuesto i

en la superficie de éste que es en donde se considera que ocurre la reacción electroquímica. Con lo anterior, la ecuación que permite describir lo que ocurre en el electrodo se deriva del siguiente balance de materia:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Acumulación de la} \\ \text{especie } i \text{ en el electrodo} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Transporte de } i \text{ entre las} \\ \text{fases } \alpha \text{ y } \beta \end{array} \right) \pm \left(\begin{array}{c} \text{Reacción electroquímica} \\ \text{en el electrodo} \end{array} \right)$$

Al hacer un procedimiento similar al que se hizo para la fase s , el balance de materia anterior queda como sigue:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial c_i^e}{\partial t} = k_m a_e (c_i^s - c_i^e) + v_i a_e r_i^e \quad (\text{B.9})$$

En la ecuación B.9 hay dos cosas que es importante resaltar. La primera es que la reacción electroquímica ocurre sobre la superficie del electrodo y no en el seno de la solución, la segunda es que el término correspondiente al transporte interfacial acopla a la ecuación B.9 con la ecuación B.7.

Como se mencionó anteriormente, en la ecuación B.8 el término de transporte de masa debido a migración de las especies cargadas en presencia de un campo eléctrico depende del gradiente del potencial en la solución. Lo anterior junto a la dependencia de la velocidad de reacción electroquímica con respecto al potencial en ambas fases (electrodo y electrolito) hacen necesario el conocimiento de la distribución de potencial en el sistema.

En el caso del electrodo, el potencial se relaciona con la densidad de corriente por medio de la ley de Ohm

$$i^e = -\chi^e \nabla \phi^e \quad (\text{B.10})$$

En la ecuación B.10 i^e es la densidad de corriente eléctrica en el electrodo, χ^e la conductividad del material del electrodo que considera la estructura porosa del mismo y ϕ^e el potencial en el electrodo.

Por otro lado, para obtener la densidad de corriente en el electrolito se multiplica la ecuación B.6 por $z_i F$ y se suma sobre todas las especies cargadas, con lo que se tiene una expresión para el transporte de carga en el EDV de la figura B.2.

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^n z_i F c_i^s = \sum_{i=1}^n z_i F \left[-\varepsilon \nabla n_i^s - k_m a_e (c_i^s - c_i^e) + \varepsilon v_i R_i^s \right] \quad (\text{B.11a})$$

y de manera equivalente:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^n z_i c_i^s = -\frac{1}{F} \nabla i^s - \sum_{i=1}^n \frac{z_i k_m a_e}{\varepsilon} (c_i^s - c_i^e) \quad (\text{B.11b})$$

En donde:

$$i^s = \sum_{i=1}^n i_i^s = \sum_{i=1}^n z_i F N_i^s = \sum_{i=1}^n \left[-D_i z_i F \nabla c_i^s + u F z_i c_i^s - F^2 z_i^2 u_i c_i^s \nabla \phi^s \right] \quad (\text{B.12})$$

En las ecuaciones B.11 y B.12 i^s corresponde a la densidad de corriente por movimiento de las especies iónicas en solución, z_i es la carga de la especie y F la constante de Faraday. Por último se debe satisfacer que la carga total que entra o sale del EDV sea cero, para ello debe cumplirse lo siguiente:

$$\nabla i^s + \nabla i^e = \nabla (i^s + i^e) = 0 \quad (\text{B.13})$$

La ecuación anterior es equivalente a la ecuación de electroneutralidad (Roussar, 1986), pero en este caso para sistemas porosos en donde el electrodo y el electrolito son dos fases encerradas en el mismo EDV.

Como comentario adicional sobre la ecuación B.11, es importante mencionar que de la bibliografía consultada hasta el momento los únicos textos que consideran el caso de estado transitorio son los de Roussar (1986b) y Newman (2004) a diferencia de otros autores que parten de una igualdad entre los dos términos del lado derecho de la igualdad en la ecuación B.11b. Por otra parte si bien la condición de electroneutralidad $\sum z_i c_i = 0$ continúa siendo válida para el electrolito no aplica para el sistema poroso en donde las dos fases (y por

lo tanto la doble capa) comparten el mismo elemento de volumen, a diferencia de modelos para otros sistemas, como es el caso de los reactores de cilindro rotatorio y de placas paralelas, en donde la reacción electroquímica puede separarse de lo que sucede en el seno de la solución y considerarse como una condición de frontera.

Condiciones de frontera

Las ecuaciones anteriores (B.7 – B.13) constituyen el modelo del sistema de la Figura B.1. Sin embargo, se requiere especificar las condiciones de frontera del sistema para poder resolver el sistema de ecuaciones diferenciales parciales mediante el uso de algún método numérico (apéndice C).

Primero se presentan las condiciones de frontera e iniciales relacionadas con las ecuaciones de continuidad y posteriormente para las ecuaciones que describen el transporte de carga en el electrodo y en el electrolito.

La ecuación B.7 es una ecuación diferencial parcial de primer orden en el tiempo y de segundo orden en cada una de las variables espaciales (el segundo orden resulta cuando la ecuación B.8, para el flux de la especie i , se sustituye en la ecuación B.7), por ello requiere dos condiciones de frontera para cada una de las variables espaciales y una condición inicial para la derivada temporal. Para el sistema de este trabajo las condiciones son las siguientes.

En la entrada del reactor, en $y = 0$, se tiene que el flux de especie i que atraviesa la frontera debido al transporte por convección y dispersión debe ser igual en ambos lados de la frontera, de tal manera que [Carberry (1976), Wehner y Wilhelm (1956)]

$$\left(uc_i - D'_{Ai} \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) \Big|_{y=0^-} = \left(uc_i - D_{Ai} \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) \Big|_{y=0^+} \quad (\text{B.14})$$

En el caso en el que los coeficientes de dispersión, D'_{Ai} y D_{Ai} , son iguales se tiene la bien conocida condición de frontera

$$c_i \Big|_{y=0} = c_{i0} \quad (\text{B.15})$$

En la ecuación B.14 se introdujo el uso de los coeficientes de dispersión en lugar de los coeficientes de difusión utilizados en las ecuaciones para el desarrollo del modelo. El transporte por dispersión se representa por un término similar al de difusión de Fick, sin embargo, no es de naturaleza molecular y permite introducir de manera sencilla en el modelo fenómenos de mezclado, división de corrientes, variaciones en la velocidad y aceleraciones y desaceleraciones del fluido [Carberry (1976), Fogler (2001) y Froment y Bischoff (1990)]. En otras palabras, los coeficientes de dispersión, axial y lateral, reflejan de manera relativamente sencilla una gran cantidad de no idealidades del flujo del fluido dentro del reactor. Aunque es preferible estimar estos coeficientes de manera experimental existen una amplia cantidad de correlaciones en la literatura para estimar estos parámetros, tanto para líquidos como para gases [Himmelblau y Bischoff (1968), Wen y Fan (1975)].

A partir de la ecuación B.14 también se puede deducir la condición de frontera a la salida del reactor, en $y = L$. Es necesario, sin embargo, tener en cuenta los siguientes dos puntos: por definición, a la salida del reactor, en $y = L^+$, no hay reacción y la concentración es continua en ambos lados de la frontera ($uc_{i/L^-} = uc_{i/L^+}$ y $\delta c_i / \delta y = 0$). Con esto, la condición de frontera a la salida del reactor es la siguiente:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial y} \right|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.16})$$

En el colector de corriente no hay flux de materia y la membrana localizada en $x = x_M$ se considera impermeable al paso de cationes por lo que para especies catiónicas:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial c_i}{\partial x} \right|_{x=x_M} = 0 \quad (\text{B.17})$$

mientras que para las especies aniónicas se supone que la concentración es igual en ambos compartimentos.

Finalmente, en relación a las condiciones iniciales se requiere asumir un perfil inicial que puede ser de la siguiente forma:

$$c_i \Big|_{t=0} = c_{i0}(y, x) \quad (\text{B.18a})$$

O simplemente

$$c_i \Big|_{t=0} = c_{i0} \quad (\text{B.18b})$$

Ahora se derivan las condiciones de frontera necesarias para determinar las distribuciones de densidad de corriente y de potencial. El cátodo se encuentra soportado a la entrada y a la salida del sistema por material aislante; esto quiere decir que la corriente total que entra o sale del sistema por estos extremos es cero. Esto quiere decir que en $y = 0$ y $y = L$ las condiciones de frontera para las ecuaciones B.10 y B.13 son las siguientes:

$$i^s \Big|_{y=0} = i^s \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.19a})$$

$$i^e \Big|_{y=0} = i^e \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.20a})$$

Y en términos del potencial:

$$\frac{\partial \phi^e}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{\partial \phi^e}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.19b})$$

$$\left[i_{cd}^s + \chi^s \frac{\partial \phi^s}{\partial y} \right] \Big|_{y=0} = \left[i_{cd}^s + \chi^s \frac{\partial \phi^s}{\partial y} \right] \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.20b})$$

En donde i_{cd}^s corresponde a la corriente eléctrica transportada en el electrolito por los mecanismos de convección y difusión; este término se define de la siguiente manera:

$$i_{cd} = \sum_{i=1}^n (FD_i z_i \nabla c_i^s - u F z_i c_i^s) \quad (\text{B.21})$$

Por otra parte, χ^s representa la conductividad del electrolito y está dada por la siguiente expresión:

$$\chi^s = \sum_{i=1}^n F^2 z_i^2 u_i c_i^s \quad (\text{B.22})$$

En la dirección lateral del reactor, en el colector de corriente, en $x = 0$, la corriente eléctrica que atraviesa la frontera lo hace sólo a través del electrodo. La corriente eléctrica debida al movimiento de especies iónicas en este plano es cero. Así, las condiciones de frontera en el colector de corriente son las siguientes:

$$j^s \Big|_{x=0} = 0 \quad (\text{B.23})$$

$$j^e \Big|_{x=0} = j \quad (\text{B.24})$$

En $x = x_M$, donde se localiza el separador, la corriente eléctrica cruza la frontera sólo por el movimiento de las especies cargadas, mientras que la corriente eléctrica por conducción eléctrica en el electrodo es cero:

$$j^s \Big|_{x=x_M} = j \quad (\text{B.25})$$

$$j^e \Big|_{x=x_M} = 0 \quad (\text{B.26})$$

Suposiciones y simplificación del modelo.

El modelo matemático que describe el reactor electroquímico de este trabajo comprende un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que junto con sus condiciones de frontera e iniciales requiere de gran tiempo y esfuerzo para obtener una solución aproximada mediante el uso de métodos numéricos. Este trabajo puede simplificarse considerablemente al hacer ciertas suposiciones basadas en las características del sistema

Las suposiciones que se hacen en este trabajo son las siguientes:

- a) Estado pseudo-estacionario. Los cambios que ocurren en el sistema – como el cambio en las propiedades del electrodo y del electrolito (porosidad y conductividades efectivas) debido al crecimiento de una nueva fase en la superficie del electrodo como consecuencia de reacciones de

electrodeposición - son lentos en comparación con el tiempo de residencia del electrolito en el compartimiento del cátodo. Con esta suposición los términos matemáticos con derivadas temporales desaparecen de cualquier ecuación del modelo.

- b) Operación isotérmica. La temperatura en el sistema es constante en todo el sistema.
- c) La ley de Ohm es válida en el electrolito. Esta suposición implica dos puntos. El primero es que la condición de electroneutralidad es válida; aunque dentro del electrolito la condición de electroneutralidad es válida, importantes desviaciones de la condición de electroneutralidad ocurren en la interfase con el electrodo, donde se encuentra la doble capa eléctrica. A diferencia de los reactores de placas paralelas en donde esta doble capa se encuentra en los extremos del sistema, en los reactores de electrodo poroso esta doble capa se distribuye en todo el volumen del reactor debido a las características del electrodo. Así, la suposición que se hace en este trabajo es que el volumen de la interfase es mucho menor en relación con el volumen ocupado por cualquiera de las otras dos fases y es válido para electrolitos con moderadas a elevadas fuerzas iónicas. El segundo punto está asociado con la corriente eléctrica debida a gradientes de concentración. En este caso, la suposición que se hace es que fuera de la doble capa eléctrica, en el seno del fluido, la condición de electroneutralidad es válida, por lo que $i_{cd} = 0$ (ecuación B.21).
- d) Soluciones diluidas.
- e) Flujo pistón. El perfil de velocidad del electrolito dentro del reactor se considera plano y las desviaciones de este comportamiento se toman en cuenta dentro del coeficiente de dispersión axial, D_A .
- f) Propiedades del electrolito y del electrodo constantes. Propiedades físicas como la viscosidad, densidad, porosidad, coeficientes de difusión y conductividades eléctricas se mantienen constantes.

A partir de las suposiciones anteriores el conjunto de ecuaciones que conforma el modelo del reactor electroquímico de este trabajo es el siguiente:

$$u \frac{\partial c_i^s}{\partial y} - D_A \frac{\partial^2 c_i^s}{\partial y^2} - D_L \frac{\partial^2 c_i^s}{\partial x^2} - Fz_i u_i \nabla(c_i^s \nabla \phi^s) = -\frac{k_m a_e}{\varepsilon} (c_i^s - c_i^e) \quad (\text{B.27})$$

$$v_i a_e r_i^e = -k_m a_e (c_i^s - c_i^e) \quad (\text{B.28})$$

$$i^e = -\chi^e \nabla \phi^e \quad (\text{B.29})$$

$$\nabla i^s = -\sum_{i=1}^n \frac{Fz_i k_m a_e}{\varepsilon} (c_i^s - c_i^e) \quad (\text{B.30})$$

$$i^s = -\chi^s \nabla \phi^s \quad (\text{B.31})$$

$$\nabla i^s + \nabla i^e = \nabla(i^s + i^e) = 0 \quad (\text{B.32})$$

Con las siguientes condiciones de frontera:

$$c_i \Big|_{y=0} = c_{i0} \quad (\text{B.33})$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.34})$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=x_M} = 0 \quad (\text{B.35})$$

$$i^s \Big|_{y=0} = i^s \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.36a})$$

$$i^e \Big|_{y=0} = i^e \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.37a})$$

$$\frac{\partial \phi^e}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{\partial \phi^e}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.36b})$$

$$\chi^s \frac{\partial \phi^s}{\partial y} \Big|_{y=0} = \chi^s \frac{\partial \phi^s}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0 \quad (\text{B.37b})$$

$$i^s \Big|_{x=0} = 0 \quad (\text{B.38})$$

$$i^e \Big|_{x=0} = i \quad (\text{B.39})$$

$$i^s \Big|_{x=x_M} = i \quad (\text{B.40})$$

$$i^e \Big|_{x=x_M} = 0 \quad (\text{B.41})$$

Apéndice C.

Métodos numéricos utilizados en la solución del modelo.

El conjunto de ecuaciones diferenciales parciales que constituyen el modelo del reactor electroquímico de este trabajo es un sistema de ecuaciones que requiere de métodos numéricos para la obtención de una solución aproximada. En este apéndice se comenta brevemente el método utilizado en este trabajo para resolver las ecuaciones del modelo.

El método que se propone en este trabajo consiste en convertir el problema de valores en la frontera en un problema de valor inicial, mediante la conservación del término transitorio en cada una de las ecuaciones diferenciales del modelo. Así, lo que se hace es aplicar el método de colocación ortogonal en cada una de las derivadas espaciales y el sistema de ecuaciones del modelo se reduce entonces a un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que pueden ser integradas por métodos numéricos como el de Runge-Kutta.

Método de colocación ortogonal.

El método de colocación ortogonal es se ha utilizado comúnmente en problemas típicos de ingeniería química, de manera particular para resolver las ecuaciones que describen reactores químicos heterogéneos y problemas de difusión-reacción en catalizadores porosos [Finlayson (1972 y 1980), Villadsen y Stewart (1967)].

En el método de colocación ortogonal las funciones prueba que se utilizan para aproximar la solución consisten en un conjunto de polinomios ortogonales que satisfacen las condiciones de frontera y cuyas raíces se utilizan como puntos de colocación. Por otro lado, una de las ventajas que presenta el método de colocación ortogonal es que la solución del sistema de ecuaciones se obtiene en términos de la variable dependiente en los puntos de colocación en lugar de los coeficientes de la función de prueba. Esto conduce a un sistema de ecuaciones algebraicas o bien a un conjunto de ecuaciones diferencias ordinarias que se pueden resolver con relativa sencillez.

Para entender mejor el método de colocación ortogonal a continuación se considera la solución de una ecuación diferencial ordinaria de la siguiente forma:

$$y(x) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x) \quad (\text{C.1})$$

En la ecuación anterior $y(x)$ representa la solución aproximada por el conjunto de funciones $y_i(x)$, mientras que los a_i son coeficientes indeterminados. Si la ecuación anterior se evalúa en los N puntos de colocación en los que se aproximará la solución se tiene lo siguiente:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x_j) \quad (\text{C.2})$$

Ahora se introducen polinomios ortogonales como funciones prueba en C.2.

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m c_j x^j \quad (\text{C.3})$$

Para determinar los coeficientes c_j (que no deben confundirse con los coeficientes a_i de las ecuaciones C.1 y C.2) de las funciones de prueba se exige que el polinomio P_m , de grado m , sea ortogonal con los demás polinomios P_k para los cuáles se cumpla que $m \geq k+1$:

$$\int_a^b w(x) P_m(x) P_k(x) x^{g-1} dx = 0 \quad (\text{C.4})$$

Es importante notar que al hacer el primer término de cada polinomio P_m igual a 1 ($c_0 = 1$), y especificar la función de peso, $w(x)$, así como el intervalo en el que se requiere que los distintos polinomios sean ortogonales, $[a, b]$, los coeficientes c_j quedan totalmente especificados. Una vez que se calcularon los coeficientes de cada uno de los polinomios se calculan las raíces del polinomio P_m para obtener así los puntos de colocación, x_j . Por otra parte, en la ecuación C.4 el valor de g determina el tipo de geometría para la cual se determinan los coeficientes c_j , así como los puntos de colocación. Estas geometrías son

plana, cilíndrica y esférica, y los valores respectivos de g para cada una de ellas son 1, 2 y 3.

Una vez que se determinaron los puntos de colocación y los coeficientes c_j de los polinomios ortogonales es necesario construir una función de prueba, en este caso para un problema de valores en la frontera, que puede ser de la siguiente forma:

$$y(x) = b + cx + x(1-x) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x) \quad (C.5)$$

En la ecuación anterior hay $N+2$ constantes que deben especificarse; para ello se cuenta con N ecuaciones que surgen de evaluar los residuos en los N puntos internos de colocación, x_j , mientras que las 2 restantes están dadas por las condiciones de frontera.

Si la ecuación C.5 se evalúa en los puntos de colocación se tiene lo siguiente:

$$y(x_j) = b + cx_j + x_j(1-x_j) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x_j) \quad (C.6)$$

La ecuación anterior puede expresarse también de la siguiente manera:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} \alpha_i x_j^{i-1} \quad (C.7)$$

O bien, en forma matricial:

$$y = Q\alpha \quad (C.8)$$

Mientras que la primera y segunda derivada, expresadas también en forma matricial, quedan como sigue:

$$y' = C\alpha \quad (C.9)$$

$$y'' = D\alpha \quad (C.10)$$

En donde los elementos de las matrices \mathbf{Q} , \mathbf{C} y \mathbf{D} están dados por las siguientes expresiones:

$$Q_{ji} = x_j^{i-1} \quad (\text{C.11})$$

$$C_{ji} = (i-1)x_j^{i-2} \quad (\text{C.12})$$

$$D_{ji} = \nabla^2 x_j^{i-1} \quad (\text{C.13a})$$

En particular, para el caso de geometría plana ($g = 1$) los elementos de la matriz \mathbf{D} se calculan de la siguiente manera:

$$D_{ji} = (i-1)(i-2)x_j^{i-3} \quad (\text{C.13b})$$

En las ecuaciones anteriores, la matriz de coeficientes α no es conocida, sin embargo es posible despejarla de la ecuación C.8 y dejarla en términos de la inversa de la matriz de los puntos de colocación, \mathbf{Q} , y de la matriz de la variable dependiente, \mathbf{y} :

$$\alpha = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{y} \quad (\text{C.14})$$

Posteriormente este resultado puede sustituirse en las ecuaciones C.9 y C.10 con lo que los términos correspondientes a la primera y segunda derivadas quedan en función de la solución en los puntos de colocación:

$$\mathbf{y}' = \mathbf{CQ}^{-1} \mathbf{y} \quad (\text{C.15a})$$

$$\mathbf{y}'' = \mathbf{DQ}^{-1} \mathbf{y} \quad (\text{C.16a})$$

O bien:

$$\mathbf{y}' = \mathbf{A} \mathbf{y} \quad (\text{C.15b})$$

$$\mathbf{y}'' = \mathbf{B} \mathbf{y} \quad (\text{C.16b})$$

Resulta claro que una vez conocidos los puntos de colocación el cálculo de las matrices \mathbf{A} y \mathbf{B} de las ecuaciones C.15b y C.16b es una tarea fácil de llevar a cabo.

Para ilustrar el método de colocación ortogonal se utilizará el conjunto de ecuaciones que comprende el modelo del reactor (ecuaciones B.27 – B.42). Antes de aplicar el método de colocación ortogonal para discretizar las derivadas espaciales se introducirán un conjunto de variables y parámetros adimensionales con el objeto de que el dominio de solución se encuentre definido entre 0 y 1. Las variables y parámetros adimensionales son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 Y &= \frac{y}{L} & X &= \frac{x}{x_M} & C_i &= \frac{c_i}{c_{i0}} & \Phi^s &= \frac{\phi^s F}{RT} \\
 Pe_A &= \frac{uL}{D_A} & Pe_L &= \frac{uL}{D_L} & Pe_i &= \frac{uL}{z_i D_i} & r &= \frac{L}{x_M} \\
 \chi &= \frac{\chi^e}{\chi^e + \chi^s} & E' &= \frac{\Phi^s}{\chi} & Wa_i &= \left(\frac{1}{\chi^e} + \frac{1}{\chi^s} \right) \frac{F^2 z_i k_{mi} a_e x_M^2 c_{i0}}{RT \varepsilon}
 \end{aligned}$$

Y las ecuaciones resultantes de introducir dichas variables son las siguientes:

$$\frac{\partial C_i^s}{\partial Y} - \frac{1}{Pe_A} \frac{\partial^2 C_i^s}{\partial Y^2} - \frac{r^2}{Pe_L} \frac{\partial^2 C_i^s}{\partial X^2} - \frac{\chi}{Pe_i} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial X} \left(C_i^s \frac{\partial E'}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(C_i^s \frac{\partial E'}{\partial Y} \right) \right] = -\frac{k_m a_e L}{u \varepsilon} (C_i^s - C_i^e) \quad (C.17)$$

$$\frac{\partial^2 E'}{\partial Y^2} + r^2 \frac{\partial^2 E'}{\partial X^2} = -\sum_{i=1}^n Wa_i (C_i^s - C_i^e) \quad (C.18)$$

$$v_i a_e r_i^e = -k_m a_e (c_i^s - c_i^e) \quad (C.19)$$

La ecuación C.18 surge de la combinación de las ecuaciones B.29 – B.32 con el objeto de determinar directamente la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrolito, en lugar de calcular las distribuciones de potencial asociadas a cada una de las fases.

Las condiciones de frontera, también en términos de variables adimensionales, son las siguientes:

$$C_i \Big|_{Y=0} = 1 \quad (C.20)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial Y} \Big|_{Y=1} = 0 \quad (C.21)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial X} \right|_{X=0} = \left. \frac{\partial C_i}{\partial X} \right|_{X=1} = 0 \tag{C.22}$$

$$\left. \frac{\partial E^i}{\partial Y} \right|_{Y=0} = \left. \frac{\partial E^i}{\partial Y} \right|_{Y=1} = 0 \tag{C.23}$$

$$\left. \frac{\partial E^i}{\partial X} \right|_{X=0} = - \left(\frac{Fx_M}{RT} \right) \frac{i}{\chi^e} \tag{C.24}$$

$$\left. \frac{\partial E^i}{\partial X} \right|_{X=1} = + \left(\frac{Fx_M}{RT} \right) \frac{i}{\chi^s} \tag{C.25}$$

Antes de aplicar el método de colocación ortogonal al sistema de ecuaciones C.17 – C.25 se presenta la siguiente figura en donde se observa la manera en la que el dominio de solución se discretiza. Los puntos interiores de colocación (dados por las raíces del polinomio de grado m) están marcados con círculos mientras que aquellos que están asociados con las fronteras del sistema, con cuadros. Es importante mencionar que la figura es sólo representativa y no implica que los puntos de colocación en cualquiera de las direcciones sean equidistantes.

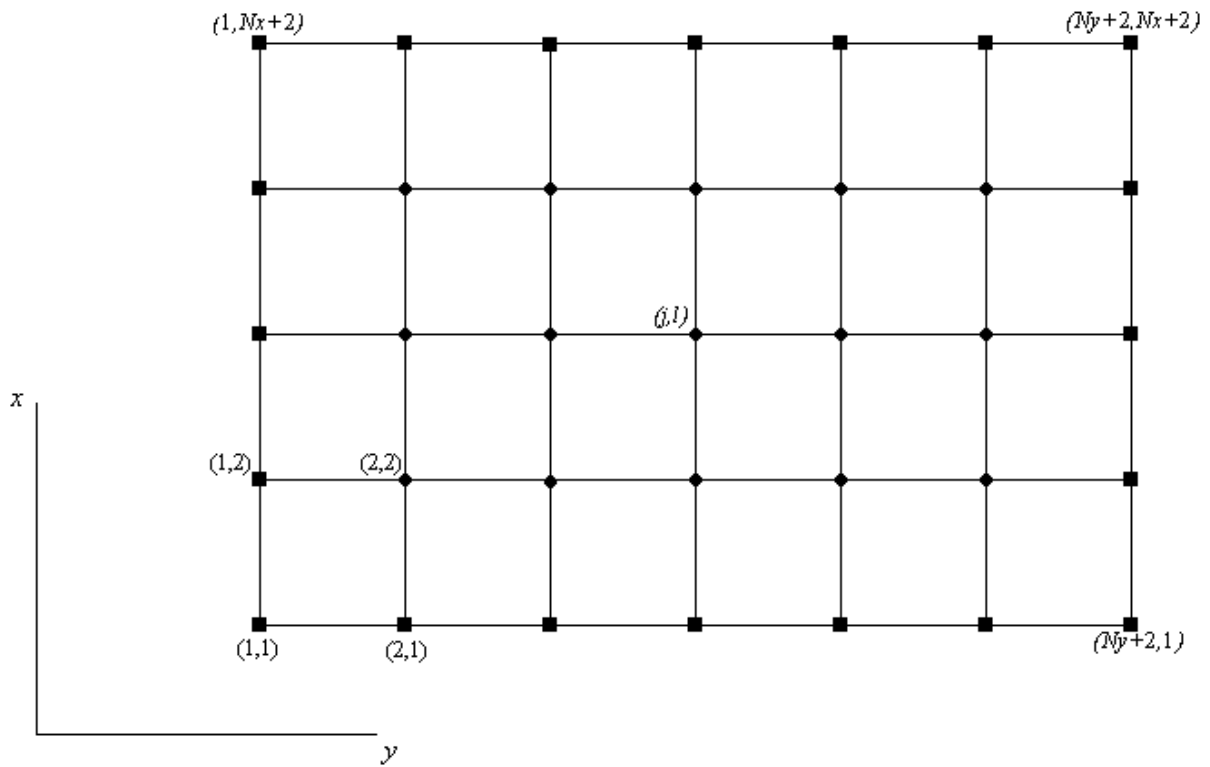


Figura C.1. Malla de colocación ortogonal. ● Puntos de colocación internos. ■ Puntos de colocación externos.

Una vez que se aplica el método de colocación en las distintas derivadas del sistema de ecuaciones anterior se tienen las siguientes ecuaciones (C.26 – C.27) en las que el residuo se evalúa para los puntos internos de colocación ($j = 2, 3, \dots, N_Y, N_Y+1$ y $l = 2, 3, \dots, N_X, N_X+1$). En las siguientes ecuaciones el subíndice i asociado con los distintos compuestos en el sistema (cobre, cadmio e hidrógeno) se omite y el mismo se usa para identificar los elementos de las matrices de colocación.

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{N_Y+2} A_{ji}^Y C_{il}^s - \frac{1}{Pe_A} \sum_{i=1}^{N_Y+2} B_{ji}^Y C_{il}^s - \frac{r^2}{Pe_L} \sum_{k=1}^{N_X+2} B_{lk}^X C_{jk}^s - \dots \\ & \frac{\chi}{Pe_i} \left[r^2 \left(\sum_{k=1}^{N_X+2} A_{lk}^X C_{jk}^s \sum_{k=1}^{N_X+2} A_{lk}^X E_{jk} + C_{jl}^s \sum_{k=1}^{N_X+2} B_{lk}^X E_{jk} \right) + \sum_{i=1}^{N_Y+2} A_{ji}^Y C_{il}^s \sum_{i=1}^{N_Y+2} A_{ji}^Y E_{il} + C_{jl}^s \sum_{i=1}^{N_Y+2} B_{ji}^Y E_{il} \right] = \\ & - \frac{k_m a_e L}{u \varepsilon} (C_{jl}^s - C_{jl}^e) \end{aligned} \quad (C.26)$$

$$\sum_{i=1}^{N_Y+2} B_{ji}^Y E'_{il} + r^2 \sum_{k=1}^{N_X+2} B_{lk}^X E'_{jk} = - \sum_{i=1}^n W a_i (C_{jl}^s - C_{jl}^e) \quad (C.27)$$

$$v_i a_e r_i^e = -k_m a_e (c_i^s - c_i^e) \quad (C.28)$$

Y las condiciones de frontera ($j = 1, N_Y+2$; $l = 1, N_X+2$) quedan de la siguiente manera:

$$C_{1l}^s = 1 \quad (C.29)$$

$$\sum_{i=1}^{N_Y+2} A_{N_Y+2,i}^Y C_{il}^s = 0 \quad (C.30)$$

$$\sum_{k=1}^{N_X+2} A_{1,k}^X C_{jk}^s = 0 \quad (C.31)$$

$$\sum_{k=1}^{N_X+2} A_{N_X+2,k}^X C_{jk}^s = 0 \quad (C.32)$$

$$\sum_{i=1}^{N_Y+2} A_{1,i}^Y E'_{il} = 0 \quad (C.33)$$

$$\sum_{i=1}^{N_Y+2} A_{N_Y+2,i}^Y E'_{il} = 0 \quad (C.34)$$

$$\sum_{k=1}^{N_x+2} A_{1,k}^X E'_{jk} = -\left(\frac{Fx_M}{RT}\right) \frac{i}{\chi^e} \quad (\text{C.35})$$

$$\sum_{k=1}^{N_x+2} A_{N_x+2,k}^X E'_{jk} = +\left(\frac{Fx_M}{RT}\right) \frac{i}{\chi^s} \quad (\text{C.36})$$

Las ecuaciones C.26 – C.36 son un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales (debido a la no linealidad del término de reacción de la ecuación C.28) que pueden resolverse utilizando distintos métodos, o bien se puede agregar el término de acumulación en el sistema para trabajar con un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. En este trabajo se optó por la segunda opción y el método de integración elegido fue el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

La programación de los métodos numéricos se llevó a cabo en MATLAB y los resultados se compararon con los obtenidos al utilizar algunas de las funciones incluidas en el mismo software.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00033

Matrícula: 204382210

MODELADO DE UN REACTOR
ELECTROQUIMICO DE FLUJO
CRUZADO CON ELECTRODO POROSO
PARA LA RECUPERACION
CATODICA DE METALES.

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 8 del mes de abril del año 2011 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA
DR. JOSE LUIS NAVA MONTES DE OCA
DR. ISRAEL RODRIGUEZ TORRES
DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ
DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE



OSCAR GERMAN OLVERA OLMEDO
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: OSCAR GERMAN OLVERA OLMEDO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

A PROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

VOCAL

DR. JOSE LUIS NAVA MONTES DE OCA

VOCAL

DR. ISRAEL RODRIGUEZ TORRES

VOCAL

DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTINEZ

SECRETARIA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS/LAVINE